Lane Medical Library

Studien

über die

Convolvulaceenglycoside.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades

eines

Magisters der Pharmacie

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität

zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Nicolai Kromer.

Ordentliche Opponenten:

Priv.-Docent Mag. A. Thomson. — Doc. Mag. R. Greve. —
Prof. Dr. G. Dragendorff.

Dorpat.
Schnakenburg's Buchdruckerei.
1892.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.
Referent: Professor Dr. G. Dragendorff.
Dorpat, den 27. April 1892.
No. 296. Decan: Dragendorff.

HERRN PROF. DR. G. DRAGENDORFF

Prof. emer. und ord. Prof. an der Universität Dorpat etc.

ALS EIN ZEICHEN

AUFRICHTIGSTER VEREHRUNG UND INNIGSTER DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40154018_0029

Bei Veröffentlichung vorliegender Schrift ergreife ich die Gelegenheit allen meinen hochverehrten Lehrern für die mir zu Teil gewordene wissenschaftliche Ausbildung meinen Dank auszusprechen.

Insbesondere gilt derselbe meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff, welcher mich bei Abfassung dieser Schrift in reichstem Masse mit Rat und That unterstützt hat.

Herrn Prof. Dr. R. Kobert bitte ich für das Interesse, das er meiner Arbeit stets gezeigt, meinen Dank entgegennehmen zu wollen.

Nur vereinzelt noch trifft man heutzutage im Gebrauche Arzneimittel an, welche schon von den Völkern des grauen Alterthums angewandt worden sind. Während das Bestreben der damaligen Forscher darauf hinausging Pflanzen ausfindig zu machen, deren Bestandteile die Leiden der Menschheit zu lindern im Stande sind, so ist das Augenmerk der heutigen Wissenschaft darauf gerichtet, die wirksamen Pflanzenbestandteile aufzusuchen, ihrer chemischen Constitution nach zu erforschen und auf dem Wege der Synthese dieselben Körper, mit denselben Eigenschaften, aus einfach constituirtem Material aufzubauen, d. h. die Arbeit zu übernehmen, welche das lebende Protoplasma der Pflanzenzelle bisher allein zu leisten im Stande war.

Wohl selten hat sich eine Pflanzenfamilie einer so grossen Beachtung erfreut, wie gerade diejenige der Convolvulaceen. Es sind meist windende oder kletternde Gewächse, welche über die ganze Erde zerstreut sind, hauptsächlich aber in den wärmeren Zonen vorkommen. Sie zeigen das Bestreben in hohem Masse Secretbehälter auszubilden, welche einen Milchsaft beherbergen. Dieser Milchsaft war schon zur Zeit des Hippokrates als ein mildes Purgirmittel gerühmt und hat bis auf die Neuzeit seinen Ruf mit Recht behauptet. Es ist nicht damit gesagt, dass die Convolvulaceen ausschliesslich nur Arzneigewächse sind, nein, man trifft unter ihnen auch Vertreter an, welche teils Nahrungspflanzen, teils unserer Landwirthschaft lästige Gewächse sind.

Alle bekannten Convolvulaceen aber enthalten in grösserer oder geringerer Menge Harze, welche einen glycosidischen Charakter besitzen. Dass diese Glycoside als Reservestoffe bei der Ernährung der Pflanze, vor Allem als Kohlehydrat bildende Materialien, eine Rolle spielen, wird kaum zu bezweifeln sein, nicht minder, dass dieselben überhaupt beim Stoffwechsel der Pflanze lebhaft thätig sind.

Die Aufgabe dieser Arbeit ist, zur Kenntniss der Constitution der in der Scammonia- wie Turpethwurzeln vorkommenden Harzglycoside beizutragen. In Zukunft soll auch über andere Vertreter dieser Pflanzengruppe Mitteilung gemacht werden, da diesbezügliche Arbeiten von mir bereits in Angriff genommen sind.

Radix Scammoniae.

Geschichtliches.

Die Scammoniawurzel, mehr jedoch der aus derselben gewonnene Milchsaft, welche bereits von Hippokrates[1]), Theophrast[2]), Plinius, Dioscorides und anderen als drastische Mittel empfohlen worden sind, wurden auch von späteren Aerzten[3]) als vorzügliche Heilmittel gepriesen. Die Araber überlieferten das Harz der Scammoniawinde der mittelalterlichen Medicin Europas, von der es als Colophonia[4]) „Mahmudah“[5]), häufiger als „Diagrydion“[6]) bezeichnet wurde. Die Bezeichnung Scammonia ist griechischen Ursprungs und kommt von Σκάπτειν graben, Σκάμμα die Grube her.

Die Gewinnung des Scammonium, welches den erhärteten Milchsaft des Scammoniarhizoms darstellt, beschreibt der Damascener Mesue[7]). Dieser sagt: „derjenige Teil des Rhizoms, welcher über die Erde ragt, wird angeschnitten und hierbei ein gummiähnlicher Milchsaft gewonnen, welcher an der Luft durch Eintrocknen erhärtet“. Dieses auf eben beschriebene Weise erhaltene Produkt findet als beste Sorte in den Handel seinen Eingang; während durch Einschnitte in das aus der Erde gerissene Rhizom und Trocknen des ausfliessenden Milchsaftes über Feuer, sowie durch Auspressen der Wurzelrückstände minderwertige Scammoniumsorten des Handels erzielt wurden.

Eine andere Beschreibung der Gewinnungsweise des Scammonium's welche in Kleinasien gebräuchlich sein soll, wird von della Sudda[8]) mitgeteilt. Sie lautet: „Im Monat Juli, wo die

1) De victus ratione in acutis 401.
2) Hist. plant IV, cap. 14.
3) Matthioli commentarii 1263.
4) Nach der in Lydien gelegenen Stadt Kolophon benannt.
5) Laudabile sc. medicamentum.
6) δάκρυ Harztropfen, Thräne, (δακρύδιον).
7) De simplic. cap. I, fol. 57.
8) Notice sur les Scammonées de l' Empire Ottoman envoyées à l'Exposition universelle de Paris 1867, auch Journal de Chimie méd. V, Ser. T. C. 4, Avril pag. 194, Jahrg. 1868.

Ende März und Anfang April zum Vorschein kommenden Sprosse zur Reife gelangt sind und die Vegetation vollendet ist, wird die Pflanze eingesammelt. Nur das Rhizom, welches eine cylindrische, zum Teil gedrehte Gestalt besitzt und neben der höckerigen, fahlgelblichen oder aschgrauen Rindenschicht den festen, weisslichen und siebförmig von gelblichen Harzbälgen durchsetzten Holzkörper enthält, dient zu Arzneizwecken; die Stengelreste werden abgeschnitten und beseitigt. In der Auswahl der zu verarbeitenden Rhizome verfährt der faule und sorglose Eingeborene des Landes in unverantwortlichster Weise. Mit Hacke, Messer und Muschelschalen versehen, zieht er aus um nicht etwa nur die in der Vegetation vorgeschrittenen, reifen und brauchbaren Rhizome zu sammeln, sondern mitzunehmen, was ihm in den Weg kommt. Er löst die Wurzel aus der Erde, höhlt sie trichterförmig aus oder spaltet sie von unten nach oben und schiebt eine Muschelschale, in die sich der Milchsaft entleeren und durch Wasserverdunstung concentriren kann, ein. Leider verfahren die Meisten jedoch keineswegs in dieser zum Mindesten ein unverfälschtes Produkt gebenden, sondern in einer betrügerischen; d. h. verfälschtes und verunreinigtes Scammonium liefernden Weise.

Sie zerkleinern und zerquetschen die Rhizome, setzen dem ausgepressten Safte Stärkemehl, Sand, Holz und andere Pflanzenreste zu und bringen die in unregelmässigen Stücken erhärtete Masse in den Handel."

Der Häufigkeit der Verfälschung, welcher das Scammonium ausgesetzt war, ist es zuzuschreiben, dass gegenwärtig ausschliesslich die Scammoniawurzel in den Handel gebracht wird, während die Nachfrage nach dem an Ort und Stelle aus dem Rhizom gewonnenen eingetrockneten Milchsafte auf dem Weltmarkte fast vollständig geschwunden ist.

Pharmacognostisches.

Die auf den östlichen Abschnitt des Mittelmeergebietes beschränkte Scammoniawinde, welche Linné Convolvulus Scammonia nannte, ist namentlich auf den griechischen Inseln auf der Balkanhalbinsel bis in die Krim, am Kaukasus, in Mesopotamien, Syrien, Kleinasien anzutreffen, häufig auch in der Umgebung von Smyrna wild wachsend.

Ueber diese Abstammung von Convolvulus Scammonia, deren Rhizome allein die purgirenden Bestandteile enthalten sollen, hat sich zuerst Russel[1]) ausgesprochen. Von ihm und von Linné[2]) rühren auch die ersten vollständigen Abbildungen her, während

1) Edingburgh. med. observat. und Inquir I, 49.
2) Spec. plantar. pag. 218.

sich allerdings schon Zeichnungen in den älteren Kräuterbüchern z. B. bei Matthiolus[1]) vorfinden.

Die älteren Beschreibungen der Drogue erstreckten sich blos auf die äussere macroskopische Beschaffenheit. Erst im Jahre 1869 veröffentlichte Berg[2]) eine microskopische Untersuchung der Scammoniawurzel. Auf eine Wiedergabe der Details dieser Untersuchung will ich verzichten. Kurz jedoch will ich erwähnen, dass die Structur der Wurzel wesentlich von dem Typus des Baues dicotyler Gewächse abweicht und durch die Forschung Schmitz's[3]), welche die Entwickelung der Convolvulaceen zum Gegenstand hatte, aufgeklärt worden ist. Schmitz führt u. a. die unregelmässige Structur der Scammoniawurzel darauf zurück, dass die secundären Fibrovasalstränge ganz derselben Entwickelungsweise wie der primäre Strang folgen und in dem Xylem der secundären Stränge neue Fibrovasalstränge mit selbstständigem Dickenwachstum auftreten.

Die Milchsaftgefässe der Convolvulaceen sind nach der Meinung Schmitz's nicht aus den Siebröhren entstanden, wie es A. Vogl[4]) für die Milchsaftgefässe dieser Pflanzengattung annimmt, sondern aus senkrechten Zellen des Cambiums, deren Wände erhalten bleiben oder sich auflösen und im jugendlichen Zustande die Gegenwart von Tröpfchen eines ätherischen Oeles oder Harzes erkennen lassen. Die Entstehung des Harzes durch Verharzung von Zellwänden und Stärkekörnern, wie dieses Wigand[5]) behauptet, konnte Schmitz gleichfalls nicht nachweisen. Das Bildungsmaterial für dieses Harz ist mutmasslich aus der Umgebung der stärkemehlhaltigen Parenchymzelle geliefert worden.

Die von mir in den folgenden Untersuchungen verwandten Scammoniawurzeln waren von Friedr. Witte in Rostock, Gehe & Co. in Dresden und aus der Russischen pharmaceutischen Handelsgesellschaft in St. Petersburg bezogen.

Um mich von der Aechtheit meines Materials zu überzeugen habe ich die von Berg und Schmitz ausgeführten Versuche, soweit nöthig, wiederholt.

Die Scammoniawurzel wurde mit Kalilauge macerirt und nach 24stündigem Stehen mit Glycerin-Gelatinlösung gekocht. Zur besseren Unterscheidung der verholzten und unverholzten Elemente wurde eine Doppelfärbung mit Brillantgrün und Alauncarmin vorgenommen. Hierbei wurden die verholzten Teile blau gefärbt, während das unverholzte Gewebe die rote Farbe beibehielt. In den Fällen, wo der Inhalt der Zellen in Betracht gezogen werden musste, wurden Schnitte aus einer mit Glycerinwasser präparirten Drogue angefertigt.

---

1) Dioscorides lib IV, pag. 870.
2) Zeitschrift d. österr. Apothekervereins II, pag. 400 Jahrg. 1869.
3) Botan. Zeitung Jahrg. 33, pag. 677, 1885.
4) Pringsh. Jahrb. V. Bd.
5) Pharmacognosie, 1879, III. Aufl. Berlin, pag. 65.

Das Rhizom ist korkenzieherförmig gedreht, circa 1—3 Fuss lang, äusserlich grau, durch die beim Eintrocknen nach aussen hervortretenden Holzpartien gerippt und hier und da mit dünnen Wurzelresten versehen. Die characteristische anatomische Lagerung der Gefässe tritt besonders typisch auf dem Querschnitte bei älteren Exemplaren hervor. Durcheinandergewirrt bemerkt man die einzelnen Gefässgruppen, welche keine regelmässige Anordnung wahrnehmen lassen und das Fehlen einer solchen wird auch bei microskopischen Untersuchung im vollsten Masse bestätigt. Wie verschieden auch die Anordnung der einzelnen Gewebe sein mag, so erscheinen doch die einzelnen Zellformen selbst, aus denen die Gewebe sich zusammensetzen, fast übereinstimmend. Im Xylem finden sich weite Gefässe mit verholzten Holzfasern einem meist sehr reichlich entwickelten Gewebe parenchymatischer Zellen eingebettet, die meistens Stärke, seltener Krystalle enthalten. Im Phloem finden sich nur selten Zellen mit verdickten Wandungen. Die Grundmasse des Phloems besteht ebenfalls aus parenchymatischen Zellen, zwischen welchen Siebröhren eingestreut sind. Die Parenchymzellen enthalten meist Stärke, seltener Krystalle, vielfach sind aber einzelne verticale Reihen derselben zu Milchsaftzellen umgewandelt. Im Grundgewebe sind zahlreiche, bisweilen zu Klumpen vereinigte gelbe Harzmassen vorhanden. In der Umgebung des harzführenden Parenchym's, besonders in der Peripherie der ganzen Wurzel, finden sich Steinzellen verteilt, die teils radial, teils tangential angeordnet liegen. Im amylonführenden Parenchym sind Zellen vorhanden, welche teils Einzelkrystalle führen, teils den Eindruck von Krystallkammerzellen machen, in welchen sich bisweilen Kalkoxalatdrusen finden.

Die aus verschiedenen Handelshäusern bezogenen Scammoniawurzeln besassen die von Berg u. A. für Scammoniawurzel beschriebenen anatomischen Eigentümlichkeiten. Mit Ausnahme derjenigen, aus der Russischen pharmaceutischen Handelsgesellschaft in St. Petersburg erhaltenen Drogue, welche histiologisch kaum von der ächten Wurzel verschieden war, aber durch ihre leichte Beschaffenheit und ihre Armut an Harz auffiel. Während bei den anderen Droguen ein Harzgehalt von ca. 6,5% ermittelt wurde, lieferte diese Wurzel kaum 2%. Eine Verschiedenheit des Harzes der aus St. Petersburg erhaltenen Wurzel konnte in chemischer Hinsicht nicht erkannt werden.

Denkbar wäre es, dass die Einsammlungszeit auf den Harzgehalt von Einfluss ist.

Auf eine Wiedergabe der histiologischen Einzelheiten will ich hier verzichten und auf die Abhandlungen oben genannter Forscher verweisen.

Chemisches.

Die Scammoniawurzel war ihrer chemischen Natur nach bis vor Kurzem nur wenig untersucht.

Im Jahre 1835 ermittelte Planche[1]), dass die in den Convolvulaceen enthaltenen Harzbestandtheile in zwei Gruppen geteilt werden können, einerseits in Aether und Alcohol lösliche, andererseits in Aether unlösliche, jedoch in Alcohol lösliche Bestandteile. Zur ersteren Gruppe gehören unter anderen die in der Scammoniawurzel von Convolvulus Scammonia L., der stengeligen Jalape v. Ipomea Orizabensis und der Tampico Jalapa enthaltenen Harzbestandteile, während zur letztgenannten Gruppe die Bestandteile der echten Jalape v. Ipomea Purga und der Turpethwurzel v. Ipomea Turpethum gezählt werden können.

Bei der Untersuchung über die Constitution der Harze, welche Johnston im Jahre 1839[2]) ausführte, teilte derselbe auch einige Elementaranalysen des Scammoniums mit. Obgleich er keine genauen Resultate erzielte, so wies er doch auf den hohen Sauerstoffgehalt des Scammoniums, sowie auf die grosse Analogie derselben mit dem Jalapenharze hin. Genannter Forscher glaubte dabei das Harz der echten Jalape zu analysiren, während er dasjenige der Jalapa orizabensis unter den Händen hatte. Nächst Johnston haben sich Thorel, Dublanc, Bull[3]), Marquart[4]) u. A. mit der Untersuchung des Scammonium's beschäftigt. Die von den genannten Forschern angestellten Versuche sind jedoch nur qualitativer Natur und beziehen sich auf die Mittel um das Scammonium von in demselben etwa vorkommenden Harzen, mit welchen es verunreinigt oder verfälscht sein könnte zu unterscheiden.

Eingehender als die bereits erwähnten Forscher hat Keller[5]) den Gegenstand behandelt. Er gelangt unter anderem zu dem Resultate, dass das von ihm aus der Scammoniawurzel isolirte Scammonin als wirksames Princip angesehen werden könne. Die ersten von ihm mitgeteilten Angaben widerruft derselbe später und ersetzt sie durch neue. Gleichzeitig mit Keller beschäftigte sich mit der Untersuchung des Scammoniumharzes Spirgatis[6]). Seine Resultate stimmen mit den von Keller angeführten nur darin überein, dass er das Scammonin ebenfalls als kein eigentliches Harz, sondern als ein Glycosid erkannte.

Spirgatis Resultate sind in Kürze wiedergegeben, folgende: Das Scammonin besitzt die Formel $C^{68}H^{56}O^{32}$ ($C = 6{,}0 = 8$) und geht durch Aufnahme von 3 HO in die Scammonsäure über, welche eine grosse Aehnlichkeit mit der Jalapinsäure besitzt. Durch

1) Medic. chir. Zeitung v. Ehrhardt. 1855 II. pag. 103.
2) Philosophical Transact. Part. II. 1839. pag. 342.
3) Journ. de Pharm. et de Chimie Dec. 1852, pag. 446.
4) Arch. d. Pharm. 2 R. 1856. Bd. VII. u. X. 1857.
5) Liebig's Annalen d. Chemie u. Pharmacie Bd. 104, pag. 70. Jahrgang 1857 und ebenda: Band 109, pag. 209. Jahrg. 1859.
6) Liebig's Annal. d. Chemie und Pharm. Bd. 116, pag. 289.

ehandlung des Glycosides mit Säuren wurde die Scammonolsäure rhalten, während sich nebenbei Traubenzucker bildete. Spirgatis pricht der Scammonolsäure die Formel $C^{32}H^{30}O^6$ zu und stellt ie Identität derselben mit der Jalapinolsäure ausser Zweifel. Wurde ie Scammonolsäure der Einwirkung von Salpetersäure überlassen, o bildete sich, wie bei der Jalapinolsäure, Ipomsäure und Oxalsäure. Zum Schluss seiner Arbeit spricht der Verfasser es aus, ass mit höchster Wahrscheinlichkeit die Identität des aus Scammonium darstellbaren Harzglycosides mit den aus der Jalapa Orizabensis gewonnenen Glycoside angenommen werden könnte. Er lässt jedoch unentschieden, ob das Scammonin bei der Spaltung mittelst Säuren unmittelbar Scammonolsäure liefere, während bei gleicher Behandlung des Jalapin's von Mayer[1]) zuerst Jalapinol, welches durch Aufnahme eines Molecüls Wasser in Jalapinolsäure übergeht, erhalten wurde. Der Verfasser glaubt, dass dieser Vorgang von Zufälligkeiten abhängen könne.

Die ersten Versuche um den Nachweis, der Convolvulaceen-Harze in Leichenteilen zu liefern, stellten Bernatzik[2]) Köhler und Zwicke[3]) an. Weitere ausführliche Untersuchungen, welche den gerichtlich-chemischen Nachweis, sowie die Auffindung im Tierkörper zum Gegenstand hatten, wurden von J. Müller[4]) mitgeteilt.

Die Nachfolgende Untersuchung der Scammoniawurzel hat Resultate ergeben, welche auch eine nochmalige Bearbeitung des Glycosides der Jalapa Orizabensis nothwendig erscheinen lassen, um die gegenseitigen Beziehungen, dieser beiden Glycoside aufzuklären. Ich habe daher im Nachfolgenden die Bezeichnung Scammonin welche Spirgatis und Keller dem Glycoside der Scammoniawurzel beilegten, vorläufig beibehalten, wobei ich mir weitere Mitteilungen über das Glycosid der Jalapa Orizabensis, falls letztere Drogue wieder im Handel zu erlangen ist, vorbehalte.

Darstellung des Glycosides.

Zum Zwecke der Gewinnung des Harzglycosides habe ich mich im Wesentlichen der Darstellungsmethode von Spirgatis[5]) angeschlossen.

5 Kilo grobgepulverter Wurzel wurden mit dem fünffachen Volumen Alcohol von 90% übergossen und drei Tage hindurch bei mässiger Wärme macerirt. Die Maceration wurde drei mal nacheinander vorgenommen bis die Colatur auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erkennen liess.

1) Liebig's Annalen d. Chemie u. Pharm. Bd. 95, pag 140 J. 1855.
2) Wien med. Jahrb. 1864. Hett. 2. 3. 5. 6.
3) Zwicke, die wirks. Bestandt. d. Convolvulaceen Diss. Halle 1869.
4) J. Müller, Verhalten des Convolvulins und Jalapins im Tierkörper. Diss. Dorpat 1885.
5) Liebig's Annalen d. Chem. und Pharm. Bd. 116, pag. 289. Jahrg. 1860.

Nach dem Abdestilliren des grössten Teiles des Alcohol's luftverdünnten Raume, wurde durch Zusatz von Wasser das Glycos mit etwaigen Verunreinigungen ausgeschieden und mit heisse Wasser solange geknetet bis das Waschwasser neutral reagirte.

Zur weiteren Reinigung desselben wurde es nochmals in Alc hol gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt u hierauf mit Tierkohle bis zur Entfärbung digerirt.

Aus dem alcoholischen Filtrate wurde das Glycosid dur Wasser gefällt und auf's Neue mit heissem Wasser ausgewasche Das erhaltene Glycosid war vollkommen weiss und liess sich in s dengläuzende Fäden ausziehen. Zur völligen Reinigung desselb wurde es getrocknet und gepulvert, alsdann mit Petroläther solan gewaschen bis der abfliessende Petroläther beim Verdunsten kein fettigen Rückstand mehr hinterliess.

Es empfiehlt sich diese Operation vorzunehmen, da das a obige Weise erhaltene Glycosid noch mit kleinen Mengen eines fet artigen Körpers verunreinigt ist, welche durch Petroläther entfer werden können. Das Scammonin erwies sich in diesem Lösung mittel als unlöslich.

Meine Ausbeute an Rohglycosid betrug 6,14%. Reines Gly cosid erhielt ich 4,06%

Die bei der Darstellung des Scammonin's verbleibenden wäs serigen Waschflüssigkeiten wurden gesondert auf Alcaloide, Glycosid und flüchtige Bestandteile untersucht.

Zur Auffindung von anderen Glycosiden und Alcaloiden be nutzte ich die Methode der Ausschüttelung von Dragendorff[1]

Die Waschflüssigkeiten, welche sauer reagirten, wurden nach einander mit Petroläther, Benzol, Chloroform und Amylalcohol aus geschüttelt. Beim Verdunsten des zum Ausschütteln benutzte Petroläthers blieb ein geringer, sich fettig anfühlender Rückstan zurück. Benzol, Chloroform und Amylalcohol lieferten Rückstände welche sich zum Teil als in Wasser unlösliches Glycosid erwiesen teils aber in Wasser löslich waren und die später näher zu cha rakterisirende Glycosidsäure, (Scammonsäure) ein Zersetzungspro dukt resp. Umwandlungsprodukt des Glycosides, welches leicht durch Einwirkung von Alkalien auf das Scammonin entsteht, darstellten Alcaloide und andere Glycoside waren nicht nachweisbar. Dari stimmt auch meine Beobachtung mit der von Kingzett und Faries[2]) gemachten überein, welche im Wasserauszuge kei Alcaloid fanden, im Alcoholextracte aber das Vorhandensein eines Harzglycosides bestätigten. Ich hatte eben bemerkt, dass di Waschflüssigkeiten des Glycosides sauer reagirten; diese saur Reaction rührt, wie Spirgatis[3]) annimmt, von einer flüchtigen das rohe Harz verunreinigenden Säure her, welche durch Destillation

1) Dragendorff, Ermitt. v. Giften, Göttingen 1888, III. Aufl.
2) J. Pharm 1877, pag. 120. auch Pharm. Journ. und Transact Vol. 8, Nr. 379, pag. 24.
3) Liebig's Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 116, pag. 289, J. 1860

us den Waschflüssigkeiten erhalten werden kann. Spirgatis giebt er Möglichkeit Raum, ohne aber analytische Belege anzuführen, ass diese Säure Butter- oder Baldriansäure sein könnte und dass e ursprünglich dem Glycoside, wie es Keller[1]) angenommen at, teilweise in Form eines Aldehydes anhänge. Entschieden will s Spirgatis aber bestreiten, dass dieser vermeintliche Aldehyd u den Spaltungsprodukten des Scammonin gehöre.

Um diese flüchtige Säure zu gewinnen, wurden die Waschüssigkeiten nach dem vorherigen Neutralisiren zur Trockene verampft, der Rückstand mit Phosphorsäure bis zur sauren Reaction ersetzt und der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. as hierbei gewonnene Destillat hatte einen der Buttersäure ähnichen Geruch und wurde, um ein Salz der Säure zu gewinnen, eutralisirt und zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde mit bsoluten Alcohol ausgezogen und durch wiederholtes Lösen und indampfen das Salz der organischen Säure vom beigemengten ohlensauren Alcali befreit. Durch Wechselzersetzung mit Silberitrat wurde das Silbersalz erhalten. Das letztere war weiss, wurde aber beim Trocknen grau.

Die Quantität des gewonnenen Silbersalzes gestattete nur eine Bestimmung des Silbergehaltes vorzunehmen.

0,101 Grm. der Silberverbindung hinterliessen: 0,053 Grm. Ag. 52,47 % Ag.

Auf diese Säure, welche bei der Spaltung des Glycosides in grösseren Mengen auftritt, werde ich Gelegenheit haben, im weiteren Verlaufe dieser Arbeit zurückzukommen.

Hier sei nur daran erinnert, dass ich bei der Darstellung des Glycosides alle stärkeren chemischen Agentien vermieden habe und dass, wenn ich trotzdem in Begleitung desselben Scammonsäure und eine flüchtige Säure fand, diese schon in der Wurzel vorgebildet sein könnten.

Das durch die vorher beschriebene Darstellungsmethode erhaltene Scammonin war amorph, in dünner Schicht farblos und stellt, getrocknet und verrieben ein weisses Pulver dar, welches sich beim Trocknen bei 100° C. gelb färbt. Es verbrennt ohne einen Rückstand zu hinterlassen, ist in Alcohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigäther und Methylal löslich, in Petroläther und Wasser dagegen unlöslich.

Die Löslichkeit in Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und Methylal ist nahezu eine gleiche ungefähr wie 3 : 1; während die Löslichkeit in Essigäther 1,6 : 1 beträgt.

Letztgenannte Löslichkeitsversuche wurden in der Weise angestellt, dass überschüssiges Scammonin mit dem betreffenden Lösungsmittel 6 Tage hindurch bei Zimmertemperatur in gut verschliessbaren Gefässen unter öfterem Umschütteln macerirt wurde. Von einem Filtriren der Flüssigkeiten musste ich absehen, da die-

1) Liebig's Annalen d. Chemie u. Pharm. Bd. 104, pag. 70, Jahrg. 1857 u. Bd. 109, pag. 269, J. 1859.

selben ziemlich dickflüssig waren und an den Wandungen d Trichters adhärirten. Daher sind auch die angeführten Löslich keitsverhältnisse nur annähernd richtig. Die Löslichkeit des Scam monins bei Siedetemperatur in den vorhergenannten Lösungsmitte war fast noch einmal so gross.

Von den wässerigen Solutionen des Ammoniaks, Kalihydrat Natron- und Barythydrats wird das Scammonin in der Wärme wi in der Kälte gelöst, indem es sich dabei in die entsprechende Salze der Scammonsäure verwandelt, welche durch Wasser un Säuren aus den Lösungen nicht gefällt werden.

Kohlensaure Alcalien bewirken in der Hitze eine analog Umwandlung. Mineralsäuren, nicht aber Essigsäure, zerlegen da Scammonin in einen fettartigen Körper, welcher sich ausscheide und in einen zu den Kohlehydraten gehörigen, Fehling'sche Lö sung reducirenden Körper.

Concentrirte Mineralsäuren bewirken tiefergreifende Zersetzun gen. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Scammonin rot, nach längerem Stehen scheiden sich gefärbte Flocken ab. Dieses is die einzige Farbenreaction des Scammonin's, welche bis hierzu beobachtet worden ist und die auch von mir erhalten wurde Solche Rotfärbung mit Schwefelsäure kommt nicht nur dem Scammonin sondern auch den anderen Convolvulaceenharzen und auch vielen Alcaloiden und Glycosiden zu. Dieses ist die Ursache weshalb der forensisch-chemische Nachweis der Convolvulaceenharze speciell auch des Scammonin's, so sehr erschwert wird.

Elementaranalysen des Scammonins.

Ich will bemerken, dass alle im Verlaufe der Arbeit ausgeführte Elementaranalysen, wenn nicht eine andere Methode angegeben ist, im offenen Rohre und im Sauerstoffstrome ausgeführt wurden. Die Analysen des Scammonins wurden mit bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknetem Glycoside angestellt.

Substanz in Grammen.	CO^2 in Grammen.	H^2O in Grammen.	% C.	% H.
0,2971	0,6125	0,2166	56,21	8,09
0,411	0,8643	0,3003	56,15	8,11
0,3005	0,6183	0,2217	56,10	8,19
0,2061	0,4262	0,1488	56,39	8,02

Mittel = 56,21 % C.; 8,10 % H.

Moleculargewichtsbestimmungen.

Eine Bestimmung der Grösse des Molecüls des Scammonins ist bis hierzu nicht versucht worden. Es lag meistenteils wol daran, dass die bekannten Methoden, welche zur Bestimmung der

Moleculargrössen angewandt werden, auf das Scammonin nicht ausgedehnt werden konnten, da dieses nicht unzersetzt in den gasförmigen Zustand übergeführt und auch nicht direkt mit Säuren oder Basen verbunden werden kann.

Zur Ermittelung der Moleculargrösse habe ich folgende Methoden in Anwendung gebracht.

1) Die Methode der Gefrierpunktserniedrigung[1]).

Die Berechnung der Resultate geschah nach der Formel $m = \frac{r.\ p.}{\Delta\ g.}$ [2]). Als Lösungsmittel wurden Benzol und Eisessig versucht. Ersteres Lösungsmittel konnte ich aber nicht anwenden, da ich bald zur Ueberzeugung gelangte, dass bei niederer Temperatur eine Ausscheidung des in Benzol gelösten Glycosides fast vollständig stattfand. Eisessig, dessen Erstarrungspunkt bei 14,5° C. lag, gab nachstehende Werte:

Gewicht der Substanz in Grammen.	Beobachtete Erniedrigung.	Lösungsmittel in Grammen.	Berechnetes Moleculargewicht.
2,12	0,21° C.	20.027	1955
3,01	0,29° C.	20,027	2010

Die erhaltenen Resultate konnten wiederum nicht als völlig beweisend angesehen werden, da eine genaue Ablesung der Gefrierpunktserniederung, weil das rasche Schmelzen des Eisessig's störend wirkte, nicht gemacht werden konnte.

2) Die Methode durch Siedepunktserhöhung nach Beckmann[3])

Zu den Versuchen wandte ich ein eigens zu diesem Zwecke von Beckmann construirtes Siedegefäss mit einem in $^1/_{100}$ Grade Celsius geteilten Thermometer an, welches mir von Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt wurde. Die Berechnung der Resultate geschah in analoger Weise wie bei der Gefrierpunktsmethode mit Hilfe der jedem Lösungsmittel eigentümlichen „molecularen Siedepunktserhöhung" welche sich mit Hilfe einer von S. Arrhenius[4]) abgeleiteten thermodynamisch begründeten Formel berechnen lässt. $d\,T = \frac{0{,}02\ T^2}{W.} \cdot n.$ d. h. die Steigerung d T der Siedetemperatur T. eines Lösungsmittels,

1) Ostwald, Grundriss d. allg. Chemie 1889, pag. 138.

2) m = gesuchtes Moleculargewicht, r = die Constante für das Lösungsmittel, p = Gewicht des Körpers in Grammen, Δ = beobachtete Erniedrigung, g = Lösungsmittel in Grammen.

3) Zeitschritt f. phys. Chem. 4. pag. 532–52.

4) Ebenda.

welche durch Aufnahme von n Gramm — Molecülen eines fremden Körpers verursacht wird, ist der aufgelösten Menge n direkt, der Verdampfungswärme W eines Lösungsmittels umgekehrt proportional.

Zu den Siedeversuchen wurde in diesem Falle absoluter Aether verwandt. Das spec. Gew. desselben betrug bei 15° C = 0,7195, der Siedepunkt desselben war 34,8° C. bei 760 Mm. Druck, die latente Verdampfungswärme des absoluten Aethers beträgt nach Favre und Silbermann[1]) 91,11.

Die Constante für Aether wurde hiernach zu 20.94 gefunden.

Aether in Grammen.	Substanz in Grammen.	Beobachtete Erhöhung nach je 30 Min.	Gefundenes Moleculargewicht.
28.44	1,3347	0,055° C.	1790
28.44	0,946	0,034° C.	2050
29,54	4,4515	0,16° C.	1976
29,54	4,2952	0,119° C.	2565

Barometerstand 757—751,5 Mm.

Die Moleculargrösse wurde bei den Siedeversuchen nach der Formel $M = \frac{g.\ r.}{A}$ berechnet, In dieser bedeuten g = Anzahl Gramm Substanz auf 100 Grm. Lösungsmittel, r. = Constante der molecularen Erhöhung des Lösungsmittels, A. = gefundene Erhöhung.

Bei steigender Concentration wurden höhere Werte erhalten.

Ein Blick auf die Tabelle lehrt, dass zwischen den einzelnen Bestimmungen eine Differenz von fast 200—500 Einheiten herrscht. Ich kann hierin auch dem Schlusse Auwers beitreten, dass die Raoult'sche und Beckmann'sche Methode der Moleculargewichtsbestimmungen nicht gestatten, zwischen zwei naheliegenden Formeln zu entscheiden, sondern nur dann Dienste leisten, wenn es sich darum handelt, zwischen irgend einer Formel oder einem Multiplum derselben zu entscheiden.

Aus der ermittelten Moleculargrösse lässt sich unter Berücksichtigung der Spaltungsprodukte und den bei den Elementaranalysen erhaltenen Resultaten für das Scammonin die Formel $C^{88}H^{156}O^{42}$ berechnen. Dieselbe verlangt 1884 Einheiten, welche den Grössen 1790 resp. 1976 nahe kommt. Spirgatis[2]) sprach dem Scammonin die Formel $C^{34}H^{56}O^{16}$ zu.

Schmelzpunktsbestimmung des Scammonin's.

Die Angaben über den Schmelzpunkt des Scammonin's sind zur Zeit sehr verschieden. Spirgatis giebt den Schmelzpunkt desselben zu

1) Phys. chem. Tabellen v. Landolt und Börnstein, Berlin 1883.
2) Liebig's Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 116. pag. 289, J. 1860.

ungefähr 150° C. an, Keller fand denselben zu 140° C. Zur Ermittelung des Schmelzpunktes wurden von mir mehrere Methoden angewandt, welche untereinander verschiedene Resultate lieferten. In dem von Christomanos[1]) angegebenen Apparate geprüft, wobei das Schmelzen durch Ertönen eines electrischen Glockensignals angezeigt wird, ergab das Scammonin je nach der Wahl der Capillaren, ob diese eng oder weit waren, einen Schmelzpunkt von 120–158° C. Die Differenz der Temperaturen war hier bei diesen Versuchen nicht allein von der Weite der Röhren, sondern auch von der Höhe der Substanz im Rohre und der Höhe der auf der Substanz lastenden Quecksilbersäule abhängig.

Ich prüfte dann nach der Methode von Dragendorff[2]), welche ich insofern modificirte, als ich statt des Deckgläschens ein nicht zu enges Capillarrohr anwandte. Es wurde der Schmelzpunkt so zu 131° C. ermittelt. (Mittel aus 6 Bestimmungen).

Um den Einfluss der Capillarität in Röhren bei zähflüssigen Substanzen zu beseitigen (zu diesen gehört das Scammonin ja auch), bringen Cross und Bevan[3]) die Substanz in die 1½ Mm. tiefe und 2 Mm. breite Ausbauchung eines Platinbleches, in das eine Oeffnung dem Thermometer entsprechend eingeschnitten ist. Die Substanz wird geschmolzen und in diese ein Platindraht eingetaucht, welcher mit einem Glasschwimmer in Verbindung steht. Sowie die Substanz schmilzt, steigt der Schwimmer an die Oberfläche. Der Schmelzpunkt wurde als Mittelwert aus 5 Bestimmungen nach genannter Methode zu 123,68° C. (corr.) gefunden.

Polarisation des Scammonin's.

Das optische Verhalten des Scammonins ist bis hierzu nicht geprüft worden. Es wurde zu diesen Versuchen das Scammonin in 96° Alcohol gelöst und im Halbschattenapparate von Jellet die Drehung beobachtet. Das specifische Drehungsvermögen [a] ergiebt sich nach der Formel $[a]\,D = \frac{100 \cdot a}{d \cdot l \cdot p}$. In derselben bedeuten a. der für einen bestimmten Lichtstrahl beobachtete Ablenkungswinkel, in diesem Falle für die gelbe Natriumlinie, l. die Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Decimetern, d die Dichte der drehenden Flüssigkeit, p. die Gewichtsmenge activer Substanz in 100 Teilen Lösungsmittel.

Bei Anwendung eines 1 Decimeter langen Rohres wurde eine Drehung von — 2,18° im Mittel von 15 Ablesungen beobachtet, wobei die grösste Differenz zwischen den einzelnen Ablesungen in Maximo 19′ betrug. Die Concentration der Lösung war 11,2% und das spec. Gewicht derselben betrug 0,844 bei 19° C. Mithin die spec. Drehung = — 23,06°.

1) Ber. d. deut. chem. Ges. Bd. 23, pag. 1093, J. 1890.
2) Dragendorff, Pflanzenanalyse, Göttingen, pag. 13, J. 1882.
3) Journ. of the chem. Soc. 41. 111.

Einwirkung von Barythydrat auf Scammonin.

Wie bereits früher bemerkt, wird das Scammonin unter dem Einfluss von Basen der Alcali- und alcalischen Erdmetalle, unter Spaltung und Wasseraufnahme in die in Wasser lösliche Scammonsäure verwandelt. Die Umwandlung vollzieht sich schon in der Kälte.

Scammonin wurde zu diesem Zwecke in Alcohol gelöst und gesättigtes Barytwasser bis zur bleibenden Trübung hinzugefügt. Diese Mischung wurde 6 Tage hindurch bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln digerirt. Nach zwei Tagen war die alcalische Reaction der Flüssigkeit verschwunden und es wurden wiederum neue Mengen Barytmasser bis zur alcalischen Reaction hinzugefügt.

Die Umwandlung war beendet, als eine filtrirte Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser keine merkliche Trübung erlitt.

Der Ueberschuss des Barythydrates wurde durch Kohlensäure entfernt und das Baryumsalz der Scammonsäure durch Eindampfen erhalten. Es war eine gelbe amorphe Masse, welche, verrieben, ein weisses Pulver darstellte und sich in Alcohol und Wasser leicht löste.

Um aus dem Baryumsalz die freie Säure zu erhalten, wurde zuerst das Kalisalz der Säure, durch Wechselzersetzung des Baryumsalzes mit Kaliumsulfat bereitet, dieses mit basisch-essigsaurem Blei versetzt. Hierbei resultirte das basisch-scammonsaure Blei, aus diesem wurde durch Schwefelwasserstoff das Blei entfernt und die Säure aus der wässerigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether oder Chloroform isolirt.

Die Scamonsäure ist amorph, diffundirt aber durch Pergamentpapier, tierische Blase und Thoncylinder. Sie stellt einen hellgelben Körper dar, welcher aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und stark sauer reagirt.

Aus den Carbonaten der Alcalien treibt die Scammonsäure die Kohlensäure aus.

Die Salze der Scammonsäure mit den Alcalien und alcalischen Erden sind in Wasser löslich, neutrale Metallsalze fällen die Scammonsäure nicht, während basische Metallsalze eine reichliche Fällung hervorrufen. Durch Mineralsäuren erleidet die Scammonsäure, wie schon Spirgatis nachgewiesen hat, eine analoge Zersetzung wie das Scammonin.

Die Scammonsäure wurde ihrer grossen Hygroscopicität halber nicht analysirt, sondern nur deren Salze. Spirgatis stellte das Baryumsalz dieser Säure dar, indem er einerseits das Glycosid mit überschüssigem Barytwasser erhitzte, andererseits Barythydrat und Scammonin zusammenrieb und die Masse solange im Luftbade erhitzte, bis dieselbe geschmolzen war.

Wie ich vorausschicken will, wurde im Verlaufe der Untersuchung die Erfahrung gemacht, dass das Scammonin je nachdem, Barythydrat in der Kälte oder Wärme auf dasselbe einwirkte,

verschiedene Mengen Baryt zu binden im Stande ist. Aus diesem Grunde wurden die erhaltenen Barytsalze gesondert untersucht.

A. Scammonsaures Baryum bei gewöhnlicher Temperatur erhalten.

Grm. scammons Ba.	Grm. $BaCO^3$.	Grm. Ba.	% Ba.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0.4815	0,1055	0,07337	15.23	—	—	—	—
0.437	0,0958	0,0662	15,24	—	—	—	—
0.516	0.1128	0.07847	15.20	—	—	—	—
0,4765	0,1042	0,0724	15.40	—	—	—	—
0.411	—	—	—	0,6602	0,2552	45,14	6,89
0,2502	—	—	—	0,4022	0,1615	45,17	7,17
0,393	—	—	—	0,4505	0,1651	45,47	6,59

Mittel: C = 45,27; H = 6,88 %; Ba = 15,26 %; O = 32,59 %.

Das erhaltene Baryumcarbonat wurde in Salzsäure gelöst mit Schwefelsäure gefällt, das Baryumsulfat ausgewaschen und geglüht. Die hierbei erhaltenen Resultate waren im Durchschnitt um 0,39% Ba kleiner als die ursprünglich als $BaCO^3$ ermittelten Werte. Bei den Elementaranalysen des scammonsauren Baryums wurde der im Schiffchen verbleibende an $BaCO^3$ gebundene Kohlenstoff in Rechnung gebracht.

B. Scammonsaures Baryum in der Siedhitze erhalten.

Grm. scammons Ba.	Grm. $BaCO^3$.	Grm. Ba.	% Ba.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0,525	0,1565	0,10883	20,72	—	—	—	—
0,8857	0,2635	0,18324	20.68	—	—	—	—
0,3667	0,1088	0,0756	20,61	—	—	—	—
0,3877	0,1147	0,07976	20,57	—	—	—	—
0,3037	—	—	—	0,4465	0,1685	41,93	6,16
0,5542	—	—	—	0,8141	0,3096	41,87	6,20
0,5435	—	—	—	0,7915	0,3026	41,52	6,18

Mittel:	berechnet für $C^{22}H^{42}BaO^{13}$
C = 41,77%	C = 40,61%
H = 6,18%	H = 6,46%
Ba = 20,67%	Ba = 21,07%

Jedenfalls ist die Dauer des Kochens auf den Barytgehalt des Productes von Einfluss, da Salze von 20,6—21,1% Basengehalt erzielt wurden.

Die Umwaldung des Scammonin's glaube ich durch nachstehende Gleichung zum Ausdruck bringen zu können.

$$C^{88}H^{156}O^{42} + 10H^2O = (C^{22}H^{44}O^{13})^4.$$

Es entstehen somit aus 1 Molecül Scammonin 4 Molecüle Scammonsäure; letztere ist zweibasisch. Die Scammonsäure und ihre Salze sind amorph und unbeständig, es sind diese Verbindungen, wie es schon Spirgatis betont, zur Ermittelung der Constitution des Scammonins von geringen Wert. Ich habe mich desshalb bei der Aufstellung der Formel für das Scammonin von den Spaltungsprodukten und Oxydationsprodukten desselben leiten lassen.

Oxydationsprodukte des Scammonin's mittelst Salpetersäure.

100 Grm. Scammonin wurden in kleinen Mengen auf einmal in eine auf 0° C. abgekühlte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,38 hineingebracht. Die Abkühlung ist notwendig, da auf diese Weise weniger gefärbte Produkte erhalten werden, als wenn die Einwirkung bei höherer Temperatur geschah. Nach 12stündigem Stehen hatte das Reactionsgemisch eine hellbraune Färbung angenommen und liess eine spärliche Kohlensäureentwickelung wahrnehmen.

Hierauf wurde das Produkt allmählich auf circa 30° C. erwärmt. Eine höhere Temperatur wurde vermieden, da schon bei dieser eine lebhafte Entwickelung von Dämpfen der Untersalpetersäure und Kohlensäure eintrat. Die Reaction wurde durch darauffolgendes Abkühlen gemässigt. Hierauf wurde Wasser im Ueberschusse zugesetzt, es schieden sich alsbald aus der Flüssigkeit weisse Flocken aus, während dieselbe einen deutlichen, der Buttersäure ähnlichen Geruch erkennen liess.

A. Untersuchung des festen beim Verdünnen mit Wasser ausgeschiedenen Anteiles.

Die ausgeschiedenen weissen Flocken wurden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen und einige Mal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es wurden weisse nadelförmige Krystalle erhalten, welche in kaltem Wasser unlöslich, in 50° Alcohol, heissem Wasser und Aether löslich waren. Diese Substanz haben Mayer[1]) und Spirgatis[2]) ebenfalls beobachtet, indem sie Salpetersäure auf Scammonolsäure resp. Jalapinolsäure einwirken liessen, Mayer nannte dieselbe Ipomsäure. Das Kalisalz derselben ist in Wasser leicht löslich, die Salze der alcalischen Erden und der Metalle rufen in dieser Solution schwer lösliche bis fast unlösliche Fällungen hervor. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 100,7° C. Diese und alle Schmelzpunktbestimmungen, welche im weiteren Verlaufe der Arbeit angeführt werden, sind, wenn keine bestimmte Angabe gemacht ist, nach der modificirten

1) Ueber das Jalapenharz Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95, pag. 190.

2) ebenda Bd. 116, pag. 289.

Methode von Dragendorff[1]) ausgeführt worden. Die Silberverbindung der Ipomsäure wurde durch Wechselzersetzung des Kalisalzes mit Silbernitrat erhalten.

Grm. Silbersalz.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	Grm. Silber.	% Silber.	% C.	% H.
0,2465	0,2565	0,086	0,1278	51,84	28,38	3,87
0,2165	0,2262	0,074	0,1128	51,64	28,49	3,79
0,355	0,371	0,1319	0,1842	51,88	28,59	4,11

Mittel:	berechnet für $C^{10}H^{16}Ag^2O^4$
C = 28,45%	C = 28,6%
H = 3,92%	H = 3,85%
Ag = 51,75%	Ag = 51,88%

Aus diesen Resultaten glaube ich mit Wahrscheinlichkeit auf eine mit der Sebacinsäure isomere Säure schliessen zu dürfen. Der Schmelzpunkt der Sebacinsäure aus Ricinusoel wurde, an demselben Thermometer geprüft, zu 127° C. gefunden, während die hier vorliegende Säure derselben Formel den Schmelzpunkt bei 100,7° C. besitzt. Nach der Theorie sind ja mehrere isomere Säuren von der Formel $C^{10}H^{18}O^4$ möglich. Es ist ja auch von Pagenstecher[2]) Schmidt und Berendes[3]) eine Sebacinsäure synthetisch dargestellt worden, deren Schmelzpunkt zu 198° C. angegeben wurde.

B. Untersuchung der bei der Oxydation von Scammonin mittelst Salpetersäure zurückgebliebenen in Wasser löslichen Produkte.

Das von der Sebacinsäure befreite Filtrat wurde mit Kaliumcarbonat neutralisirt zur Trockene eingedampft und mit absoluten Alcohol erschöpft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und nachdem derselbe mit Phosphorsäure bis zur sauren Reaction versetzt worden war, der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Die Destillation wurde solange fortgesetzt bis die übergehende Flüssigkeit neutral reagirte. Die ersten Destillate waren durch eine flüchtige Säure stark milchig getrübt und auf der Flüssigkeit schwammen Oeltropfen, die sich auf Wasserzusatz lösten. Zugleich liess das Destillat einen deutlichen der Buttersäure ähnlichen Geruch erkennen. Es wurde im Verlaufe der Arbeit erkannt, dass bei der Oxydation nicht nur eine, sondern zwei Säuren entstehen. Durch ausser Acht lassen dieses Umstandes kam ich Anfangs dazu aus dem Silbersalze die Zusammensetzung der Buttersäure zu berechnen. Aber wie gesagt, diese Säure konnte nicht allein vorliegen.

1) Dragendorff, Pflanzenanalyse, Göttingen 1882.
2) Pagenstecher, Beiträge zur Kenntniss der Angelicasäure und Tiglinsäure, Liebig's Annalen Bd. 195. S. 122 J. 1879.
3) ebenda, Schmidt u. Berendes Bd. 191. S. 117. J. 1875.

da die früher bemerkten Oeltropfen sich erst in der 20fachen Menge Wassers lösten, während die Buttersäure sich mit Wasser in jedem Verhältnisse, die Isobuttersäure dagegen mit der 5fachen Menge Wassers mischt.

Zur Trennung der Säuren leistete mir die von mir verwendete Methode von Erlenmeyer und Hell[1]), beruhend auf der fractionirten Fällung mit Silbercarbonat gute Dienste.

1. Fraction.

Grm. Substanz.	Grm. Ag.	% Ag.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0,2035	0,1047	51,44	—	—	—	—
0,3073	0,1574	51,22	0,326	0,127	28.93	4,68
0,3165	—	—	0,3345	0,122	28,82	4,32

gefunden:
C = 28,87 %.
H = 4,50 %.
Ag = 51,33 %.

berechnet für $C^5H^9AgO^2$
C = 28,70 %.
H = 4.56 %.
Ag = 51,67 %.

2. Fraction.

Grm. Substanz.	Grm. Ag.	% Grm.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0,1875	0.1020	54.56	—	—	—	—
0,211	0,1165	55,21	—	—	—	—
0,3090	0,1698	54,95	0,2787	0,1057	24,59	3,80

gefunden:
C = 24.59 %.
H = 3,80 %.
Ag = 54,90 %.

berechnet für $C^4H^7AgO^2$.
C = 24.62 %.
H = 3.59 %.
Ag = 55,36 %.

Es liegen somit hier, den bei den Elementaranlysen ermittelten Resultaten zufolge, Valeriansäure und Buttersäure vor, welche neben Kohlensäure, Oxalsäure und Sebacinsäure als Oxydationsproducte des Scammonins zu betrachten sind.

Die endgültige Beantwortung der Frage, welche der bisher bekannten Valeriansäuren und Buttersäuren hier vorliegen, behalte ich einer späteren Mitteilung vor. Die Eigenschaft der Kupferverbindung; dieselbe war in kaltem Wasser löslich und schied sich beim Kochen aus, liess auf normale Valeriansäure schliessen. Aber diese Eigenschaft ist doch nicht allein genügend um einen sicheren Schluss zu ziehen.

Oxydationsprodukte des Scammonins durch Kaliumpermanganat.

100 Grm. Scammonin wurden mit wenig Wasser übergossen und eine Lösung von 40 Grm. Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser tropfenweise unter tüchtigem Umschütteln zugesetzt. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis das zugesetzte Kaliumpermanganat nicht entfärbt wurde und die Flüssigkeit eine rosa Färbung erkennen liess. Nach 24 stündigem Stehen wurde das ausgeschiedene Manganoxydhydrat abfiltrirt und ausgewaschen. Feste Säuren hatten sich nicht abgeschieden.

Die gelbgefärbte Flüssigkeit wurde auf ein kleines Volumen abgedampft, mit Phosphorsäure versetzt und der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Das Destillat wurde zur Trockene nach vorherigem Neutralisieren mit Kaliumcarbonat verdampft und die organischen Säuren in Gestalt ihrer Kaliumverbindungen durch wiederholtes Ausziehen mit absoluten Alcohol erhalten. Das Silbersalz war ziemlich lichtbeständig und wurde zur Analyse verwandt.

Grm. Silbersalz.	Grm. Ag.	% Ag.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0,3015	0,1582	52,53	—	—	—	—
0,2160	0,1132	52,40	0,2236	0,0845	28,22	4,34

gefunden:	berechnet für $C^5H^9AgO^2$.
C = 28,22 %.	C = 28,70 %.
H = 4,34 %.	H = 4,56 %.
Ag = 52,46 %.	Ag = 51,67 %.

Dieses Resultat lässt wiederum die Anwesenheit einer Valeriansäure voraussetzen.

Die im Destillationsrückstande verbliebene beim Erkalten sich ausscheidende feste Säure wurde auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Dieselbe war hellgelb gefärbt und wurde zur weiteren Reinigung in alcoholischer Lösung durch Tierkohle entfärbt. Sie war vollkommen weiss und krystallisirte aus Alcohol und Aether in weissen undeutlich federförmig verzweigten Krystallen. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 98,6° C. Die Salze der Schwermetalle und der alcalischen Erdmetalle waren in Wasser schwer oder unlöslich.

Das Silbersalz der Säure gab bei der Analyse nachstehendes Resultat.

0,1605 Grm. Salz hinterliessen 0,0443 Grm. Ag. = 27,60 % Ag.
0,3405 „ „ gaben 0,6002 Grm. CO^2 und 0,2555 Grm. H^2O = 48,06 % C. und 8,33 % H.

Das Baryumsalz der Säure ergab nachstehende Werte: 0.3307 Grm. Ba-verbindung gaben 0.0892 Grm. $BaCO^2$ = 0.0620 Grm. Ba = 19,06 % und 0.616 Grm. CO^2 und 0,2497 Grm. H^2 = 52,43 % C. und 8,38 % H.

Das Analysenergebniss der Silberverbindung ist aber dasselb wie es die noch näher zu besprechende Scammonolsäure liefer Ausser dieser Säure konnte im Rückstande Oxalsäure, durch di bekannten Reactionen nachgewiesen werden. Es sind somit di Oxydationsprodukte des Scammonin's durch Kaliumpermanganat Oxalsäure, Valeriansäure und Scammonolsäure, während Buttersäu nicht beobachtet werden konnte.

Einwirkung verdünnter Säuren auf Scammonin.

Wie bereits früher bemerkt, wird das Scammonin unter der Einfluss verdünnter Säuren in einen fettartigen Körper gespalten während nebenbei in der Flüssigkeit, durch Reduktion der Fehling'schen Lösung, die Gegenwart eines zu den Kohlehydraten gehörigen Körpers erkannt wird. Dieses war die frühere Ansicht Es sei vorausgeschickt, dass es gelungen ist ausser diesen Körpe noch die Anwesenheit eines flüchtigen Produktes zu erkennen. Um den fettartigen Körper zu isoliren, wurde Scammonin mit 3 % Salzsäure auf dem Wasserbade solange gekocht, bis der dunkelbraun gefärbte Rückstand keine Zuckerreaction erkennen liess. Zur weiteren Reinigung wurde der braungefärbte fettartige Körper in Alcohol gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und mit Tierkohle in der Wärme einige Zeit hindurch digerirt Nach dem Abdestilliren des Alcohols wurde der Körper mit Wasser ausgeschieden und solange gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagirte. Durch Lösen in Aether und langsames Verdunsten schossen aus dem Rückstande äusserst feine Nadeln an. In kaltem Wasser lösten sich dieselben garnicht, dagegen erwiesen sie sich in heissem wie in kaltem Alcohol und Aether äusserst leicht löslich Die frisch bereitete alcoholische Lösung dieses Körpers reagirte mit empfindlichem Lackmuspapier geprüft, sauer. Auch nach längerem Stehen konnte kein Zunehmen der Acidität beobachtet werden. Diesen Körper haben Mayer[1]) und Samelson[2]) mit dem Namen Jalapinol belegt, während ihn Spirgatis[3]) als Scammonolsäure bezeichnet. Samelson beobachtete zuerst in dem Jalapin die aldehydische Natur. Das Scammonol, wie ich diesen Körper vorläufig nennen möchte, reducirt in der That ammoniacalische Silberlösung, letztere wurde von mir nach der Vorschrift von Tollens[4]) bereitet. Eine Lösung von Scammonol in Alcoh

1) Liebig's Annalen d. Chem. u Pharm. Bd. 95, pag. 130.
2) Die Spaltungsprodukte des Jalapins mit Salzsäure. Breslau 1883. Dissertation.
3) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 116, pag. 289.
4) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 15. Jahrg. 1882, pag. 1830.

urde ferner mit einer concentrirten Lösung von saurem Kaliumsulfit ersetzt. Nach längerem Stehen wurde das ausgeschiedene Kaliumisulfit abfiltrirt, die alcoholische Lösung zur Trockene verdampft nd mit absoluten Alcohol ausgezogen. In dem zurückgebliebenen Rückstand war Schwefel nachweisbar, es hatte sich also das Scammonol mit einem Teil des Kaliumbisulfits verbunden. Der Schwefel urde quantitativ bestimmt und es ergab sich, dass je nach der auer der Einwirkung des Kaliumbisulfits auf das Scammonol echselnde Schwefelmengen erhalten wurden. Die erhaltene Schwelmenge schwankte zwischen 2,61 % bis zu 5,93 %. Diesem Umtand zufolge wurden keine Elementaranalysen der Doppelverbinung ausgeführt. Der Schmelzpunkt des Scammonols wurde zu 3,77° C. ermittelt, Mayer hatte ihn bei 65° C. gefunden.

Der Elementaranalyse unterworfen, ergab das Scammonol nachstehende Zahlen:

Grm. Substanz.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0,3697	0,9249	0,3823	68,22	11,48
0,2106	0,5281	0,2165	68,38	11,42
0,1875	0,4704	0,1905	68,41	11,28

Die procentische Zusammensetzung dieses Körpers stimmt mit der von Mayer und Samelson gefundenen gut überein. Letzterer fand für denselben im Durchschnitt 68,65 % C., 11,33 % H., 20,02 % O. und berechnete daraus die Formel $C^{16}H^{30}O^3 + {}^1/_2H^2O$.

Zur Auffindung von etwa bei der Spaltung des Scammonins mit Salz-säure auftretenden flüchtigen Säuren, wurde die vom Scammonol befreite Flüssigkeit des am Rückflusskühler gespaltenen Scammonins, nach dem vorherigen Neutralisiren mit kohlensaurem Alkali auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Phosphorsäure übersättigt, der Destillation unterworfen. Diese wurde solange fortgesetzt, bis die übergehende Flüssigkeit neutral reagirte.

Die ersten Anteile des Destillates waren milchig getrübt und die auf der Flüssigkeit schwimmenden Oeltropfen lösten sich auf Wasserzusatz auf.

Das Destillationsprodukt wurde mit Ammoniak neutralisirt und zur Abscheidung der Säuren mit Silbernitrat fractionirt gefällt.

1. Fraction.

Grm. Silbersalz.	Grm. Ag.	% Ag.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0,2535	0,1333	52,58	—	—	—	—
0,3437	0,1807	52,57	0,3427	0,1273	27,19	4,07
0,4277	—	—	0,4215	0,1535	26,88	3,98

gefunden:	berechnet für $C^5H^9AgO^2$
C = 27,03%	C = 28,70%.
H = 4,03%	H = 4.56%.
Ag = 52,57%	Ag = 51,67%.

0,2033 Grm. des Silbersalzes der 2. Fraction hinterliesse beim Glühen 0,1137 Grm. Ag = 51,30% Ag. Der bei der erste Fraction um ca. 1% zu hoch gefundene Silbergehalt ist darau zurückzuführen, dass das Salz nicht umkrystallisirt worden wa Im Uebrigen glaube ich hier die Anwesenheit einer Valeriansäu bestätigen zu dürfen. Dass diese Säure nicht ein secundäres Ze setzungsprodukt des Scammonols darstellt, sondern sich immer a erster Stelle bildet, glaube ich auch bei der Oxydation mit Kalium permanganat, wo ich gleichfalls Valeriansäure und Scammonolsäu aber keine Buttersäure erhielt, wahrgenommen zu haben.

Die Valeriansäure wird dort immer erhalten werden, wo di Spaltung im geschlossenen Raum vorgenommen wird.

Untersuchung der durch Säuren aus dem Scammonin abgespaltenen Zuckerart.

100 Grm. Scammonin wurden 6 Stunden lang über freier Feuer am Rückflusskühler mit 3% Schwefelsäure gekocht. Nac dem Erkalten wurde das flockig ausgeschiedene Scammonol durc Abfiltriren, das in der Flüssigkeit gelöste Scammonol durch Aus schütteln mit Aether entfernt. Durch Erwärmen auf dem Wasser bade wurde die wässerige Flüssigkeit vom Aether befreit und durc Baryumcarbonat die Schwefelsäure entfernt. Nach kurzem Er wärmen wurde das überschüssige Baryumcarbonat und das Baryum sulfat abfiltrirt und das Filtrat zur Sirupconsistenz verdampf Nach dem Trocknen im Vacuum wurde der Zucker in heisser Wasser gelöst, mit Tierkohle entfärbt und getrocknet. Nach mehr maligem Lösen in Methylalcohol und Verdunsten dieser Lösun wurde ein hellgelbes amorphes Pulver erhalten, welches aus de Luft Feuchtigkeit anzog und zerfloss. Bei 100° C. getrockne färbte sich der Zucker dunkelgelb. Denselben krystallisirt zu er halten, gelang nicht, da selbst nach 3-monatelangem Stehen de Lösung des Zuckers in Methylalcohol keine Ausscheidung vo Krystallen beobachtet werden konnte.

In absolutem Alkohol gelöst, wird der Zucker durch Aethe weissflockig gefällt und lässt sich darin zu einem feinen Pulve verreiben. Durch Bleiacetat und Ammoniak wird derselbe ebenfall gefällt. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt in der Wärme Cara melgeruch. Eine alcalische Lösung von Wismuthtartrat mit der Zucker erwärmt, färbte sich schwarz. Silber- wie Quecksilbersalz wurden reducirt. Nach Zusatz von Hefe, trat mit dem Zucker di alcoholische Gährung ein. Thymol und Schwefelsäure riefen ein

te Färbung hervor. α Naphtol und Schwefelsäure gaben eine olette Färbung, Picrinsäure und Natronlauge färbten sich, mit m Zucker versetzt, rot. Fehling'sche Lösung wurde reducirt. it essigsaurem Phenylhydrazin gab der Zucker nach 2-stündigem ;wärmen auf dem Wasserbade eine hellgelbgefärbte Verbindung. urch Umkrystallisiren aus siedendem absoluten Alcohol wurde diese in erhalten. Sie krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt bei chnellem Erwärmen" im Luftbade bei 191° C. In Wasser und ltem Alkohol ist die Phenylhydrazinverbindung des Zuckers fast löslich, in Aceton schwer löslich. Durch Salzsäure wird dieselbe ihre Componenten zerlegt.

Nach Baumann und Skraup[1]) verbinden sich Zuckerarten it Benzoylchlorid, indem der Wasserstoff jener Verbindungen durch enzoyl substituirt wird. Eine bekannte Menge des Zuckers wurde raufhin von mir mit 10% Natronlauge und Benzoylchlorid solange nter Abkühlen geschuttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid erschwunden war. Hierbei hatte sich eine feste weisse krystallinische Masse abgeschieden, welche mit verdünnter Natronlauge lange gewaschen wurde, bis dieselbe keine Chlorreaction mehr ahrnehmen liess. Durch Umkrystallisiren aus Aether wurde eine ideutlich krystallinische Masse erhalten, welche, verrieben und trocknet, ein weisses Pulver darstellte. Der Schmelzpunkt dieser rbindung lag bei 63° C. Die Verbrennungen der Benzoylverndung des Zuckers wurden mit im Vacuum getrockneter Substanz sgeführt.

Grm. Substanz.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0,3022	0,7126	0,132	64,30	4,85
0,2465	0,5793	0,1035	64,44	4,66
0,2011	0,4704	0,081	63,78	4,47

gefunden:	berechnet für $C^6H^7(C^7H^5O^2)^5O^6$
C = 64,14%	C = 68,08%
H = 4,66%	H = 4,13%

Die erhaltene Benzoylverbindung des Zuckers lässt sich als ne Pentabenzoylverbindung auffassen. Durch Kochen mit Säuren ird dieselbe in ihre beiden Componenten zerlegt. Erhitzt man ch Bertrand[2]) eine kleine Menge Glycose mit Salzsäure, welche 000 Grm. Orcin in Lösung enthält, so entsteht eine orangerote ärbung, wenn eine Hexose mit C^6 vorhanden und eine violett-

1) Ber. d. d. chem. Gesch., Bd. 19, pag. 3218, Jahrg. 1886 und enda Jahrg. 1889, Bd. 22, 4. Abt., pag. 668, ebenfalls Monatsh. f. Chemie , pag. 389–400.

2) Ref. Chem. Centralbl. Bd. II. No. 5. 1891.

blaue, wenn eine Pentose mit C^5 anwesend ist. Diese Reaction werden bedingt durch die Bildung eines Furfurol's infolge der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das Kohlehydrat. Mit den Pentosen entsteht gewöhnlich Furfurol, mit den Hexosen dagegen Methylfurfurol. Der bei der Spaltung entstandene Zucker gab, mit dem Reagens gekocht, eine orangerote Färbung.

Auch konnte nach der Methode von Tollens und Wehmer durch Kochen des Kohlehydrates mit Salzsäure 0,0816 Grm. lävulinsaures Silber erhalten werden, welche beim Glühen 0.04 Grm. Ag = 49,01% Ag hintenliessen. Das reine lävulinsaure Silber (C^5H^7AgO) verlangt 48.43% Ag.

Da der Zucker bis hierzu nicht krystallisirt erhalten werden konnte, so wurde für die Bestimmung des Reductions- und Drehungsvermögens eine ungefähr 10% Lösung hergestellt und in derselben der Zuckergehalt durch Phenylhydrazin bestimmt. Für den letzteren Zweck wurde ungefähr 1 Grm. der Lösung genau abgewogen, dann mit circa 1 Ccm. einer concentrirten, frisch bereiteten Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, wobei das Hydrazon nach 2stündigem Erwärmen zum allergrössten Teil herausfiel. Dasselbe wurde abfiltrirt und bei 100° C. getrocknet.

1,0965 Grm. der Lösung gaben 0,1343 Grm. Hydrazon
1,3760 „ „ „ „ 0,1775 „ „

Daraus berechnet sich der Gehalt an dem Zucker $C^6H^{12}O^6$ I = 7,16; — II 7,52% = Mittel 7,34%.

Da das Hydrazon in Wasser nicht ganz unlöslich ist, so sind diese Zahlen möglicherweise mit einem Fehler behaftet, ich halte denselben aber für so gering, dass die Zahl 7,34% wohl nicht mehr als um 0,9% von der Wirklichkeit entfernt ist. Bei Anwendung eines 10 Cm. langen Rohres betrug die specifische Drehung des Zuckers bei 19° C. = + 17,78°. Das Reduktionsvermögen wurde mit Fehling'scher Lösung in der von Soxleht empfohlenen Weise bestimmt. Dazu diente die obige Lösung, selbstverständlich nachdem ich sie auf $^1/_2$—1% verdünnt hatte.

1 Ccm. Fehling'sche Lösung wurde durch 0,00763 Grm. des abgespaltenen Zuckers reducirt.

Ueberblicken wir die gegenwärtig erhaltenen Resultate, so glaube ich aus diesen Folgendes schliessen zu dürfen.

Die Zuckerart zeigt mit der von Reiss[2]). bei der Hydrolyse des in vielen Samen vorhandenen Reservestoffes, erhaltenen Zuckerart, die von ihm als Seminose bezeichnet worden, grosse Aehnlichkeit. Nun ist aber im Aufsatze von E. Fischer und J. Hirschberger[3]) die Seminose Reiss's mit der Mannose für identisch erklärt worden. Ich bemerke desshalb, dass die Eigenschaften der

1) Liebig's Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 244 pag. 314 J. 18
2) Ber. d. deut. Chem. Gesell. Bd. 22. 1. pag. 609 J. 1889.
3) ebenda. Bd. 22. 2. pag. 1155 J. 1889.

gespaltenen Zuckerart auch grosse Uebereinstimmung mit den
r Mannose angegebenen Eigenthümlichkeiten zeigen.

Unterscheiden dürfte sich die Zuckerart von der Mannose
chstens durch das etwas grössere Rotationsvermögen, sowie durch
s grössere Reduktionsvermögen.

Als Produkte der Einwirkung von Säuren auf Scammonin sind
halten worden, Scammonol, Valeriansäure und Zucker. Es er-
rigt hier die Hauptfrage zu erörtern, nämlich, in welchem rela-
ten Verhältnisse diese drei genannten Produkte zu einander stehen.
n vorne herein musste man sich der Schwierigkeit bewusst sein,
t welcher die Lösung dieser Frage verbunden ist, da einerseits
r Spaltungsprocess solange Zeit erfordert, dass Secundärzer-
zungen in grossem Masse eintreten können und andererseits die
stimmung dieser drei Produkte nicht ohne erhebliche Verluste
schehen kann. Dennoch kann wohl sicher betrachtet werden,
ss die sogleich aufzustellende Formel die wahren Verhältnisse
giebt. 30 Grm. Scammonin wurden zu diesem Zwecke mit Natron-
ge übergossen und nachdem Lösung eingetreten war, wurde die
schung mit 3% Salzsäure gespalten. Die hier ausgeschiedene Scam-
nolsäure wurde auf ein Filter gesammelt und im Exsiccator über
hwefelsäure getrocknet. Hierbei wurden 7.74 Grm. Scammonol-
ure = 25.8% erhalten. Die Flüssigkeit wurde mit Natronlauge
utralisirt, auf ein kleines Volumen eingedampft und nach dem
bersättigen mit Phosphorsäure der Destillation solange unter-
rfen, bis die übergehende Flüssigkeit neutral reagirte. Aus der
ure wurde das Kaliumsalz dargestellt und dieses dann gewogen.
erbei wurden 7.1756 Grm. der Kaliumverbindung = 5.22 Grm.
$H^{10}O^2$ = 17.4% Säure auf $C^5H^{10}O^2$ berechnet, erhalten.

Den Spaltungsprocess glaube ich durch nachstehende Formel
anschaulichen zu können:

$C^{156}H^{156}O^{42} + 8\,H^2O = (C^{16}H^{30}O^3)^2 + (C^5H^{10}O^2)^1 + (C^6H^{12}O^6)^6$.

ese verlangt: 29,03% Scammonolsäure, 21,9% Valeriansäure
d 58,0% Zucker.

Bei einer Zuckerbestimmung, welche ich ausführte und bei welcher
Fehling'sche Lösung anwandte, erhielt ich 48,76% Zucker.

Nach den Untersuchungen von Mayer und Samelson,
lche das Glycosid der Jalapa Orizabensis behandeln, geht das
rch Säuren aus dem Jalapin abgespaltene Jalapinol durch Behand-
ng mit Alcalien unter Wasseraufnahme resp. Sauerstoffaufnahme
Jalapinolsäure über.

Das aus dem Scammonin abgespaltene Scammonol erleidet eine
nliche Umwandlung.

Um die Scammonolsäure zu gewinnen, wurde Scammonol in
e heisse Lösung von Kaliumcarbonat hineingebracht, wobei unter
hlensäureentwickelung Lösung eintrat. Auch wurde Scammonin
Natronlauge gelöst und diese Lösung mit Salzsäure gespalten
bei ebenfalls Scammonolsäure erhalten wurde. Nach dem Ent-

färben durch Tierkohle schied sich die Säure aus Wasser umg schmolzen in öligen Tropfen aus, die in schönen wawellitartig Conglomeraten erstarrten. Durch Umkrystallisiren aus heisse Alkohol wurden diese rein erhalten.

Mit den Alcalien liefert die Scammonolsäure leicht löslich Salze, diejenigen der Erdmetalle und Schmermetalle sind in Wass schwer oder unlöslich. Die Scammonolsäure verbindet sich m Kaliumdisulfit je nach der Dauer der Einwirkung in wechs nde Verhältnissen. Der Schmelzpunkt der Säure wurde zu 65,8° (corr.) gefunden, dieselbe ist optisch inactiv. Von den Verbindung der Scammonolsäure mit Basen wurde das Baryumsalz analysi dasselbe wurde einerseits beim Hineingiessen einer alcoholisch Lösung von Scammonolsäure in kochendes gesättigtes Barytwass und Umkrystallisiren aus Alcohol gewonnen, andererseits dur Wechselzersetzung von scammonolsaurem Kali mit Chlorbaryu erhalten.

Grm. scammo-nols. Ba.	Grm. $BaCO^3$.	Grm. Ba.	% Ba.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0,2572	0,0713	0,04958	19,27	—	—	—	—
0,174	0,0489	0,034	19,54	—	—	—	—
0,2223	0,0579	0,04026	18,51	—	—	—	—
0,2003	0,0533	0,03706	18,50	—	—	—	—
0,3918	—	—	—	0,7925	0,3105	56,77	9,0
0,316	—	—	—	0,6344	0,2485	56,45	8,7
0,211	—	—	—	0,4216	0,1710	56,18	9,00
0,2805	—	—	—	0,5644	0,2231	56,59	8,8

gefunden:	berechnet für $(C^{16}H^{29}O^3)^2Ba + H^2O$
C = 56,49%	C = 55,41%
H = 8,91%	H = 8,34%
Ba = 18,95%	Ba = 19,62%

Unterwirft man die erhaltenen Resultate einer Betrachtun so ergiebt es sich, dass die mit Scammonol und der Scammono säure erhaltenen Resultate mit den von Mayer sowie Spirgat erhaltenen übereinstimmen, mit den Resultaten Kellers und Sa melson's einige Differenzen aufweisen.

Die Jalapinolsäure ist nach der Ansicht Samelson's zwe basisch und erfordert einen Baryumgehalt von 32,54%, einen S bergehalt von 43,2%. Derselben wurde die Formel $C^{16}H^{30}$ zugeschrieben. Keller erhielt für die Verbindung des scammon sauren Baryums einen Barytgehalt von 20—32%. Die Grün dieser Differenzen aufzuklären, bin ich gegenwärtig nicht im Stand da mir keine Stipites Jalapae v. Ipomea Orizabensis zu Gebo standen, mit welchen ich den Vergleich hätte anstellen könne In dem Punkte stimme ich mit Samelson überein, dass d

Scammonol, dem von ihm untersuchten Jalapinol gleich, einen Aldehydischen Charakter besitzt, dieser kommt aber nicht allein dem Scammonol, sondern auch der Scammonolsäure zu. Das Scammonol kann demnach als ein einfaches Säureanhydrid der Scammonolsäure aufgefasst werden, welchem durch die Behandlung von Salzsäure wie Schwefelsäure 1 Mol. Wasser entzogen worden ist. Jedenfalls müsste aber, falls diese Ansicht richtig ist, hinzugefügt werden, dass höchst wahrscheinlich ausserordentlich leicht Scammonolsäure in Scammonol durch Wasserabgabe umgewandelt wird und dieses durch Wasseraufnahme wieder Scammonolsäure liefert. Die Scammonolsäure kann, dem Basengehalt ihrer Salze nach zu urteilen, als eine einbasische Säure angesehen werden.

Die Untersuchung des in Aether löslichen Glycosides der Scammoniawurzel, das Scammonin, hat gegenwärtig zu folgenden Resultaten geführt:

1. Das Scammonin ist ein Säureanhydrid von der Formel $C^{88}H^{156}O^{42}$.
2. Durch Einwirkung von Alcalien geht das Scammonin unter Wasseraufnahme in die zweibasische Scammonsäure von der Formel $C^{22}H^{44}O^{13}$ über.
3. Die Oxydationsprodukte des Scammonins durch Salpetersäure sind: Kohlensäure, Oxalsäure, Valeriansäure, Buttersäure und eine der Sebacinsäure isomere Säure vom Schmelzpunkt 101° C.
4. Kaliumpermanganat oxydirt das Scammonin zu Oxalsäure, Valeriansäure und Scammonolsäure.
5. Mineralsäuren spalten das Scammonin in 2 Mol. Scammonol, 4 Mol. Valeriansäure und in 6 Mol. einer der Mannose nahestehenden Zuckerart.
6. Das Scammonol besitzt zugleich den Charakter eines Aldehydes und eines Säureanhydrides.
7. Die Scammonolsäure ist eine einbasische Säure.

Der Uebersicht halber lasse ich hier die Untersuchungen einiger im Handel unter dem Namen „Jalapin“ anzutreffender Präparate folgen, welche mir aus der Sammlung des hiesigen pharmaceutischen Instituts Herr Prof. Dr. G. Dragendorff bereitwilligst zur Verfügung gestellt hat.

„Jalapin“ von E. Merck in Darmstadt 1890 bezogen.

Dieses Präparat war vollkommen weiss, stellte ein amorphes Pulver dar und erwies sich in allen Lösungsmitteln löslich, welche für das Scammonin angegeben sind. Der Schmelzpunkt dieses Jalapins lag, nach der Methode von Cross und Bevan bestimmt, bei 126° C. Die specifische Drehung betrug im 1 Dec. langen Rohre — 22,58°, während die Moleculargrösse, nach der Beckmann'schen Siedemethode bestimmt, der Zahl 1864 entspricht.

Die Verbrennungen, welche im offenen Rohre und mit im Exsiccator über Kalk und Schwefelsäure getrockneter Substanz ausgeführt wurden, lieferten folgende Werte:

Grm. Substanz.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% C.
0, 332	0,6896	0,2557	56.63	8,55
0,2115	0,4373	0,156	56.85	8,19

Mittel: C = 56,74% H = 8,37%.

Die procentische Zusammensetzung ist also dieselbe, welche das Scammonin gab.

Zur Gewinnung der Jalapinsäure wurde das Jalapin in analoger Weise wie das Scammonin behandelt (pag. 20).

Es wurden hier nur die in der Hitze darstellbaren Verbindungen analysirt.

Gleichzeitig will ich hier die aus verschiedenen Jalapinsorten erhaltenenen Barytverbindungen einschalten, da diese in anschaulichster Weise die Verschiedenheit der Präparate zu zeigen im Stande sind.

1. Barytverbindung der Jalapinsäure, aus obigem Jalapin von E. Merck dargestellt.

   0.6433 Grm. der Verbindung hinterliessen 0,1991 Grm. $BaCO^3$ = 0,1386 Grm. Ba = 21,52% Ba.

2. Barytverbindung des Jalapins welches unter der Bezeichnung „e rad. Jalapae levis" schon vor Jahren von E. Merck bezogen worden.

   0,4351 Grm. der Verbindung hinterliessen 0,1339 Grm. $BaCO^3$ = 0,093118 Grm. Ba = 21,37% Ba.

3. Jalapin, von mir aus Resina Jalapae stipit. welches von Fr. Witte Rostock vor einer Reihe von Jahren bezogen war, dargestellt.

   Aus genanntem Präparate lieferten 0,5462 Grm. der Barytverbindung der Glycosidsäure 0,1700 Grm. $BaCO^3$ = 0,11822 Grm. Ba = 21,64% Ba.

4. Jalapin von Lamoureaux et Gendrot à Paris, mindestens 20 Jahre alt.

   Das Baryumsalz dieser Jalapinsäure lieferte folgende Werte:

   0,5521 Grm. der Verbindung hinterliessen 0,1399 Grm. $BaCO^3$ = 0,09729 Grm. Ba = 17,62%.

   0,4991 Grm. derselben gaben 0,1263 Grm. $BaCO^3$ = 0,087832 Grm. Ba = 17,59% Ba.

Alle Verbindungen wurden nach dem Trocknen bei 100° C. verbrannt. Während die ersten drei Jalapinsorten einen fast gleichen Barytgehalt lieferten, so differirt die französische Sorte erheblich. Worin die Differenz bei diesem Präparate besteht, kann ich zur Zeit nicht entscheiden.

Zum Schluss wurde eine Spaltung des von E. Merck aus Darmstadt stammenden Jalapin's ausgeführt.

Das Glycosid wurde nach dem Behandeln mit Natronlauge nach der auf pag. 31 angegebenen Weise behandelt.

Auch hier konnte das Auftreten eines Kohlehydrates, eines flüchtigen und festen Produktes beobachtet werden.

20 Grm. Glycosid lieferten bei der Hydrolyse 5,74 Grm. des Kaliumsalzes einer flüchtigen Säure, welche, auf Baldriansäure berechnet, = 4,154 Grm. = 20,77% ($C^5H^{10}O^2$) entsprechen.

Die hierbei auftretende Säure hatte einen der Buttersäure ähnlichen Geruch und lieferte ein ziemlich lichtbeständiges Silbersalz.

0,1852 Grm. der Silberverbindung hinterliessen 0,0972 Grm. Ag = 52,96% Ag.

,02461 Grm. derselben Verbindung gaben 0,1289 Grm. Ag = 52,39% Ag.

Der Silbergehalt dieses Salzes ist derselbe wie er bei dem Scammonin erhalten wurde, obgleich der Metallgehalt denjenigen der Valeriansäure um beinahe 1% übersteigt, so glaube ich gegenwärtig auch hier die Anwesenheit einer Valeriansäure annehmen zu können, wenn dabei in Betracht gezogen wird, dass das Salz ebenfalls nicht umkrystallisirt war. Ich halte diesen Gegenstand für nicht abgeschlossen und werde so bald als möglich diese Frage weiter verfolgen.

Die bei der Spaltung erhaltene Jalapinolsäure stellte, gereinigt und umkrystallisirt, ein wawellitartig krystallisirtes Conglomerat dar. Die Säure schmolz in heissem Wasser zu öligen Tropfen, die beim Erkalten krystallinisch erstarrten. Der Schmelzpunkt lag bei 36,1° C. (corr.) Von den Salzen derselben wurde die Baryumverbindung analysirt.

Grm. Substanz.	Grm. $BaCO^3$.	Grm. Ba.	% Ba.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0,412	0,114	0,07927	19,24	—	—	—	—
0,3835	0,106	0,07371	19,22	—	—	—	—
0,3373	—	—	—	0,6620	0,2778	55,20	9,15
0,3007	—	—	—	0,5953	0,251	55,69	9,27

Als Baryumsulfat bestimmt, wurden im ersten Falle 0,1345 Grm. $BaSO^4$, im zweiten Falle 0,1251 Grm. $BaSO^4$ = 19,19% resp. 19,18% Ba, erhalten.

Soweit die Untersuchung dieses Präparates geführt ist, gleichen die Resultate denjenigen, welche beim Scamonin erhalten sind.

Dass ich diese Präparate noch nicht mit dem Jalapin der Jalapa Orizabensis identisch erkläre, liegt darin, dass ich mir gern selbst ächtes Jalapin aus der Jalapa Orizabensis darstellen möchte, um mit diesem die betreffenden Versuche zu wiederholen. Ich habe Ursache anzunehmen, dass manche Proben von Jalapin, wie sie der Handel darbietet, nicht aus Jalapa Orizabensis, sondern aus Scammoniawurzel dargestellt sind.

Radix Turpethi.

Geschichtliches.

Die Turpethwurzel, ebenfalls zur Familie der Convolvulaceen gehörig, deren Stammpflanze die Ipomea Turpethum R. Brown ist, ist eine auf dem Festlande von Ostindien, den Freundschaft's und hebridischen Inseln wie auch in Neu-Holland einheimische Winde. Die Turpethwurzel stand schon in sehr alter Zeit bei den indischen Aerzten in hohem Ansehen[1]) welches ihr auch bei den arabischen Aerzten erhalten blieb. Bei diesen letzteren kommt der Name Terbadt und Turbidt vor. Doch ist es fraglich, ob diese Bezeichnung für die heutige Wurzel galt.

Durch die Schule von Salerno verbreitete sich die Wurzel in das Abendland. Des Turbith wird in „Circa instans[2])" Erwähnung gethan. Marco Polo kannte die Wurzel als Ausfuhrartikel von Malabar. Garcia hielt sie für ein Doldengewächs[3]).

Chr. a. Costa fand die Turpethpflanze im 16. Jahrhundert in Indien auf und gab die erste Beschreibung derselben[4]). Hierauf kam die Turpethwurzel als eines der stärkeren harzigen Drastica im öfteren Gebrauch. In der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts wurde sie nur noch als Ingrediens einiger alter Präparate, wie des Extr. panchymagogum Crolli benutzt, war aber noch in der Mitte des vorigen Jahrhunderts officinell und wurde nachher durch die Jalapenwurzel verdrängt. In neuerer Zeit wird sie zur Bereitung eines in Frankreich beliebten Heilmittels des Purgirtrankes von Le Roy benutzt. Die perennirende Wurzel sowie der Stengel enthalten, frisch, einen klebrigen harzigen Milchsaft, der getrocknet zu einem hellgelben Harz erhärtet.

---

1) Dymock, Materia medica of Western India. Bombay 1885, pag. 557.

2) Liber de simplici medicina von Plattharius Matthaeus als „Circa instans" bekannt, weil es mit dem Satze „Circa instans negotium in simplicibus medicinis nostrum versatur propositum" beginnt.

3) Garcia ab Orto: aromat hist. ed. Clusii. pag. 206.

4) Merat et De Lens. Diction. universelle de mat. med. II, pag. 42.

Pharmacologisch ist eine Turpethwurzel von Buchheim und Hagentorn[1]) untersucht worden. Genannte Forscher fanden in dieser einen dem Cardol ähnlich wirkenden Körper, auch stellte sich bei der geringsten Menge der gepulverten Wurzel, welche mit den Händen der Forscher in Berührung kam, nach einigen Stunden ein Jucken ein, welches Ausbruch kleiner Knötchen zur Folge hatte. Solche Symptome konnte ich bei den vorliegenden Versuchen nicht beobachten. Von anderer Seite ist auch schon darauf hingewiesen worden, dass zu den Versuchen von Buchheim und Hagentorn wohl keine ächte Turpethwurzel, sondern eine andere Drogue gedient hat.

Pharmacognostisches.

Die anatomischen Verhältnisse der Turpethwurzel sind von Laboureur[2]) beschrieben worden. Leider stand mir die Originalarbeit nicht zu Gebote, sondern nur ein Referat, in welchem dieselbe in gedrängtester Kürze wiedergegeben war. Ich muss deshalb auf eine Besprechung derselben verzichten. Schmitz[3]), welcher sich, wie schon erwähnt, mit der Untersuchung des Baues der Convolvulaceen beschäftigte, hat die eigentümliche Structur der Turpethwurzel durch das Auftreten secundären Cambium's im Phloem zurückgeführt.

Die mir zu den folgenden Untersuchungen zur Verfügung stehende Turpethwurzel wurde zunächst pharmacognostisch untersucht. Dieselbe wurde aus der Russisch-pharmaceutischen Handelsgesellschaft in St. Petersburg bezogen und war über Triest importirt worden.

Zu den microskopischen Untersuchungen wurde die Turpethwurzel von mir in analoger Weise wie die Scammoniawurzel präparirt.

Aeusserlich ist die Turpethwurzel grau braun gefärbt. Die einzelnen Stücke sind 4—6 Zoll lang, walzenrund, gebogen oder gedreht. Auf den Bruchflächen ist ausgetretenes Harz bemerkbar, welches gelb gefärbt erscheint. Im Rindengewebe auftretende Gefässbündel verfolgen selbstständig ihr Wachstum. Als Hauptunterscheidungsmerkmal der Turpeth- von der Scammoniawurzel ist, wie es bereits Flückiger[4]) angiebt, anzusehen, dass der

1) Archiv für phys. Heilkunde J. 1857. pag. 426 und Hagentorn Disquisitiones de quarundarum Convolvulacearum resinis institutae, Dorpat 1857.

2) Recherches anatomique sur les Convolvulacées medicinales Journal de Pharm. et de Chimie 1885, pag. 50, V Serie, Tom XI.

3) Botan Zeitung, J. 33, pag. 677.

4) F. A. Flückiger, Pharmacognosie des Pflanzenreiches, Berlin III. Aufl. 1891, pag. 437.

Scammoniawurzel die Holzbündel fehlen, welche die Rinde der Turpethwurzel durchsetzen.

Während in der Scammoniawurzel Harzzellen vorkommen, welche in verhältnissmässig kurze Harzschläuche übergehen, kommen in der Turpethwurzel ausschliesslich Harzschläuche, welche relativ lang gestreckt sind, vor. Ferner bricht das Holz der Scammoniawurzel leicht in besondere Stränge, während dieses bei der Turpethwurzel äusserst selten stattfindet. Im Xylem der Wurzel finden sich weite Gefässe mit verholzten Holzfasern, welche in parenchymatischen Gewebe eingebettet sind. Das Parenchym enthält meist Stärke, seltener Krystalle. Die einzelnen Stärkekörner haben eine kugelig abgeplattete Gestalt und liessen bei 500facher (lin.) Vergrösserung keine Schichtung erkennen. Die Grundmasse des Phloem's besteht ebenfalls aus parenchymatischen Zellen, zwischen welchen Siebröhren eingestreut sind. Da die von mir untersuchte Turpethwurzel in allen Merkmalen, welche Schmitz für dieselbe angiebt, mit der ächten übereinstimmt, so verzichte ich auf eine genaue Wiedergabe meiner Beobachtungen.

Chemisches.

Die erste, jedoch nicht quantitative Analyse der Turpethwurzel rührt von Boutron-Chalard[1]) her. Im Jahre 1866 veröffentlichte Spirgatis[2]) die Resultate einer neuen Untersuchung der Turpethwurzel. Sie war die Einzige, welche sich eingehender mit dem wirksamen Harze beschäftigt hat. Genannter Chemiker untersuchte aber nur das in Aether unlösliche Harz der Turpethwurzel, während er das sogenannte Weichharz unberücksichtigt gelassen hat. Die von Spirgatis erlangten Resultate sind folgende: Das Turpethin ist dem Jalapin und Scammonin isomer und gehört zur Klasse der Glycoside. Das Turpethin geht gerade wie das Convolvulin, Jalapin und Scammonin bei der Behandlung mit Basen unter Wasseraufnahme in eine in Wasser lösliche Säure, die Turpethinsäure, über. Auch ist die Säure, welche bei der Spaltung des Turpethin's oder der Turpethinsäure auftritt und Turpetholsäure genannt wurde, sehr ähnlich den Säuren, welche die vorhergenannten Glycoside bei der Spaltung mit Mineralsäuren liefern. Bei der Behandlung des Turpethins mit concentrirter Salpetersäure entsteht Ipomsäure oder eine derselben isomere Säure.

Darstellung des Turpethin's.

Die grobgepulverte Wurzel wurde mit dem fünffachen Volumen 98% Alcohol dreimal bei einer Temperatur von 28° C. ausgezogen. Die alcoholischen Auszüge wurden vereinigt und der Alcohol im

1) Journal de pharm. VIII. 1822, Mars pag. 131.
2) Liebig's Annalen d. Ch. und Ph. Bd. 139. pag. 41, Jahrg. 1866.

uftverdünnten Raum auf ein kleines Volumen abdestillirt. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Harz mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen. Hierauf wurde dasselbe in der möglichst kleinsten Menge heissen Alcohols gelöst. Nach dem Erkalten schieden sich kleine Mengen eines grüngefärbten chlorophyllhaltigen festen fettartigen Körpers aus, welcher durch Filtriren entfernt wurde. Denselben zu entfärben gelang es trotz vielfacher Bemühung nicht, auch die Versuche zur Entfernung des Chlorophyll's durch Lösungsmittel, blieben erfolglos.

Die alcoholische Lösung des Harzes wurde bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und in der Wärme durch Thierkohle behandelt. Selbst nach dreiwöchentlichem Stehen resp. Digeriren konnte keine völlig farblose Lösung erzielt werden. Die mit Thierkohle gereinigte, dabei aber noch gelbgefärbte Lösung des Harzes wurde behufs weiterer Reinigung mit basischem Bleiacetat und kleinen Mengen Ammoniak versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und im Filtrat das überschüssige Blei durch Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff entfernt. Nach dem Abdestilliren des Alcohols wurde das Harz durch Wasser abgeschieden und mit heissem Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen. Auch durch nochmaliges Digeriren des Glycosides in alcoholischer Lösung mit Thierkohle konnte keine völlige Entfärbung erzielt werden. Der alcoholische Auszug wurde hierauf zur Syrupconsistenz im Vacuum eingedampft und mit Aether solange gewaschen, bis dieser verdunstet, keinen wahrnehmbaren Rückstand hinterliess. Hierauf wurde das Harz bei mässiger, 40° C. nicht übersteigender, Temperatur, getrocknet, zum Pulver verrieben, nochmals zur Entfernung der kleinsten Mengen des sogenannten Weichharzes, mit Aether geschüttelt, alsdann in Alcohol gelöst und aus dieser Lösung durch Aether gefällt.

Das auf obige Weise erhaltene Turpethin war amorph in dünner Schicht farblos und stellte, verrieben, ein hellgelbes Pulver dar, welches auf die Schleimhäute des Mundes und der Nase einen unerträglichen Reiz ausübte. In Aether, Petrolaether, Benzol ist das Turpethin unlöslich, Chloroform löst kleinere Mengen, Eisessig und Alcohol dagegen, nehmen es in grösserer Menge auf, indem vor dem Lösen ein Aufquellen des Turpethins beobachtet wird. In Methylal ist das Turpethin bei Siedehitze leicht löslich.

Das Turpethin verbrennt auf dem Platinbleche ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Bei 100° C. wird es dunkelgelb um sich bei 120° C. braun zu färben. Die kleinste Menge ätzenden Alcalis löst das Turpethin, unter Umwandlung in die in Wasser lösliche Turpethinsäure auf. Mineralsäuren bewirken eine Zersetzung indem ein fettartiger Körper, ein Kohlehydrat, welches Fehling'sche Lösung reducirt, und ein flüchtiger Körper entstehen. Eisessig löst das Turpethin, ohne dass dasselbe eine tiefergreifende Zersetzung erleidet, durch Wasser wird es aus dieser Lösung unverändert gefällt. Die alcoholische Lösung des Turpethin's welche schwach

sauer reagirt, wird weder durch Bleiacetat, Kupferacetat, noch Silbernitrat gefällt oder verändert.

Die Ausbeute an rohem Harz betrug bei meinen Versuchen 3,06%; reines Turpethin wurden 1,72% erhalten.

Der bei der Reinigung des Turpethin's als Waschflüssigkeit benutzte Aether hinterliess, verdunstet, eine hellbraune weiche Masse. Auf die Untersuchung derselben werde ich im weiteren Verlaufe der Arbeit zurückkommen.

In den wässerigen Waschflüssigkeiten des Harzes, welche bei der Darstellung erhalten wurden, konnte auf die pag. (15) besprochene Weise Isobuttersäure als flüchtiges Produkt erhalten werden. 0,075 Grm. der Silberverbindung hinterliessen 0,039 Grm. Ag = 52,0% Ag.

Der Meinung Spirgatis, dass die Isobuttersäure eine Verunreinigung des Turpethins sei und im Harze sich an eine organische flüchtige Basis gebunden vorfände, glaube ich nicht beitreten zu können. Die Annahme, dass die Isobuttersäure ein Zersetzungsprodukt resp. Spaltungsprodukt des Turpethins sei, ist wahrscheinlicher, da letztere Säure auch durch Einwirkung von Salpetersäure und Kaliumpermanganat auf Turpethin erhalten wird. Den mutterkrautähnlichen Geruch einer flüchtigen Säure konnte Spirgatis wahrnehmen, wenn er Turpethin mit starken Basen übersättigte und auf die Mischung dann Säuren einwirken liess. Ein Turpethin zu erhalten, welches keine Spur des Geruches bei dieser Behandlung zeigte, gelang Spirgatis nicht.

Das Turpethin färbt sich analog wie das Scammonin, beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure schön rot, diese Mischung wird auf Zusatz von Wasser höher rot um einer braunschwarzen Färbung Platz zu machen.

Der Schmelzpunkt des Turpethins lag, nach der modificirten Dragendorff'schen Methode bestimmt, bei 154° C. (uncorr.). Nach der Methode von Cross und Bevan geprüft, wurde derselbe bei 146,8° C. ermittelt.

Elementaranalysen des Turpethins.

Grm. Substanz.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0,1965	0,405	0,1397	56,20	7,89
0,2795	0,5789	0,2066	56,48	7,92
0,254	0,528	0,1911	56,69	8,35
0,3115	0,6394	0,2236	55,98	7,97

Mittel: 56,33% C.; 8,02% H.

Die Moleculargrösse des Turpethins schwankte, nach der kryoskopischen Methode bestimmt, zwischen 1276 bis zu 2374 Einheiten, wobei als Lösungsmittel Eisessig diente.

Nach der Beckmann'schen Siedemethode bestimmt, wurden folgende Werte ermittelt:

Alcohol in Grammen.	Substanz in Grammen.	Beobachtete Erhöhung nach $^1/_2$ Stunde.	Berechnetes Moleculargewicht.
35.94	1,6456	0,045	1221
35,94	2,310	0,046	1718
35,94	1,9765	0,033	2066

Barometerstand 755,2.

Der als Lösungsmittel bei den Siedeversuchen verwandte Alcohol wurde zuvor über Natrium destillirt. Siedepunkt desselben bei 760 Mm. Druck 78,05° C. Spec. Gewicht bei 15° C. 0,79367. Die latente Verdampfungswärme beträgt für Alcohol 202,4. Hiernach wurde für die moleculare Siedepunktserhöhung des Alcohols die Grösse 12,176 berechnet.

Betrachtet man die erhaltenen Resultate, so ist es ersichtlich, dass die Zahl 1718 am besten mit der Grösse 1616 übereinstimmt. Letztere Moleculargrösse setzt jedoch eine Formel von $C^{76}H^{128}O^{36}$ voraus, welche sich aus den Ergebnissen der Elementaranalyse mit Rücksicht auf die Derivate und Spaltungsprodukte des Turpethins berechnen lässt.

Das optische Verhalten des Turpethins wurde ebenfalls im Halbschattenapparate untersucht.

Die specifische Drehung betrug bei 21° C. und bei Anwendung eines 1 Decimeter langen Rohres — 30,14°, im 2 Decimeter langen Rohre wurde eine solche von 27,10° beobachtet. Diese Angaben sind als Mittelwerte aus 15 Ablesungen gewonnen, bei welchen die grösste Differenz, zwischen den einzelnen Ablesungen 0°1′ betrug.

Das ebenfalls in Aether unlösliche Glycosid der Ipomea Purga welches Mayer „Convolvulin" nannte, liess eine spec. Drehung von — 36,9° erkennen. Letzteres war von E. Merck in Darmstadt dargestellt und das Molecül desselben, welches in absolutem Alcohol nach der Beckmann'schen Siedemethode ermittelt wurde, entsprach 1648. Weitere Untersuchungen über das Convolvulin bleiben einer späteren Mitteilung vorbehalten.

Einwirkung von Barythydrat auf Turpethin.

Dieselbe geschah in gleicher Weise wie bereits beim Scammonin beschrieben wurde. Während beim Scammonin, je nachdem ob Barythydrat in der Kälte oder Wärme einwirkte, Salze von verschiedenem Barytgehalt erhalten wurden, konnte beim Turpethin keine weitere Veränderung der gebildeten Turpethinsäure durch das überschüssige Barythydrat beobachtet werden. Die freie Turpethinsäure, welche in analoger Weise wie die Scammonsäure erhalten wurde, stellte eine gelbe hygroscopische amorphe Masse dar, welche durch neutrale Metallsalze nicht, wohl aber durch basische Metallsalze gefällt wurde. Bei der Analyse dieser Verbindung wurden folgende Werthe erhalten:

Grm. Substanz.	Grm. $BaCO^3$.	Grm. Ba.	% Ba.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0.3865	0.0835	0.0580	15.02	—	—	—	—
0,438	0.0955	0.0664	15,16	—	—	—	—
0,3935	0.0855	0.0594	15.10	—	—	—	—
0.4049	0,0884	0,0614	15,17	—	—	—	—
0 4623	—	—	—	0.7493	0.2887	45.50	6 93
0.3705	—	—	—	0.5962	0.2287	45.20	6.85
0.2551	—	—	—	0,4147	0,1588	45.65	6.91
0,2005	—	—	—	0 3254	0.1261	45.58	6,98

Mittel: 15,11% Ba.; 45,48% C.; 6,91% H.;

Das restirende Baryumcarbonat ergab, nachdem es in Baryumsulfat übergeführt worden war, eine Differenz von 0.34% gegen die vorherangeführten Grössen. Bei der Elementaranalyse dieser Verbindung wurde ebenfalls der im Schiffchen verbliebene an Baryum als Kohlensäure gebundene Kohlenstoff in Rechnung gebracht.

Obgleich ich mich bemühte Salze der Turpethinsäure mit anderen Metallen darzustellen, so gelang es mir der leichten Zersetzlichkeit dieser Säure halber nicht, solche vom constanten Metallgehalte zu erzielen.

Die Eigenschaft, sowie die Thatsache, dass die Verbindungen der Turpethinsäure ausschliesslich alle amorph sind, verleiht den Salzen bei der Feststellung des Atomgewichtes und der Formel der Glycosidsäure geringen Wert.

Ferner ist, wie bereits früher erwähnt wurde, das Turpethin gelb gefärbt und kann von dieser Färbung nicht befreit werden. Diese Farbe rührt von einer Säure her, welche später besprochen werden soll, von der jedoch nur eine sehr kleine Menge erhalten werden konnte, da die Isolirung derselben mit grossen Schwierigkeiten und Verlusten verknüpft ist.

Bei der Feststellung der Formel und Moleculargrösse des Turpethins konnten daher nur in erster Linie die Spaltungsprodukte des Glycosides mit Säuren massgebend sein, welche krystallisirbare Körper von charakteristischen Eigenschaften darstellen.

Oxydationsprodukte des Turpethins durch Salpetersäure.

100 Grm. Turpethin wurden in derselben Weise wie das Scammonin mit Salpetersäure behandelt, pag. (22). Auch hier wurden neben Oxalsäure und Kohlensäure flüchtige und feste Reactionsprodukte erhalten.

Aus dem Kaliumsalze der flüchtigen Säure wurde durch Wechselzersetzung mit Kupfersulfat resp. Silbernitrat, das Kupfer- resp. Silbersalz erhalten.

0,36 Grm. der Kupferverbindung hinterliessen 0,1198 Grm. CuO = 0,0977 Grm. Cu = 27,13% Cu.

174 Grm. des Kupfersalzes hinterliessen 0,0905 Grm. CuO = 0,0722 Grm. Cu = 26,31% Cu.
Mittel = 26,72%.

2885 Grm. des Silber-salzes gaben 0,1606 Grm. Ag. = 55,66%.
311 Grm. des Silber-salzes gaben 0,172 Grm. Ag. = 55,30.
Mittel = 55,48 = Ag.

Grm. Substanz.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0,412	0,372	0,133	24,61	3,59
0,2261	0,2031	0,0715	24,49	3,51

gefunden:	berechnet für $C^4H^7AgO^2$.
C = 24,55%	C = 24,62%.
H = 3,55%	H = 3,59%.
Ag = 55,41%	Ag = 55,3 ,%.
O = 16,49%	O = 16,43%.

Die Eigenschaften des Kalksalzes und der charakteristische ruch des Esters sprechen für die Anwesenheit der Isobuttersäure.

Die feste Säure wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt d teilte fast alle Eigenschaften mit der Sebacinsäure, welche aus ammonin erhalten wurde, mit Ausnahme des Schmelzpunktes, r hier höher lag. Das Silbersalz dieser Säure, welches durch echselwirkung des Kalisalzes mit Silbernitrat erhalten wurde, urde bei Lichtausschluss getrocknet und analysirt.

Grm. ubstanz.	Grm. Silber.	% Ag.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0,1153	0,0596	51,69	—	—	—	—
0,214	0,1106	51,68	0,2228	0,076	28,39	3,94
0,1914	0,0987	51,56	0,1993	0,0685	28,38	3,97

gefunden:	berechnet für $C^{10}H^{16}Ag^2O^4$.
Ag = 51,64%	C = 28,6%.
C = 28,38%	H = 3,85%.
H = 3,95%	O = 15,67%.
O = 16,02%	Ag = 51,88%.

Nach voraufgehendem Schmelzen und Wiedererstarren der äure wurde der Schmelzpunkt zu 124,3° C. ermittelt. Derselbe immt demnach ungefähr mit derjenigen Sebacinsäure überein, elche durch Salpetersäure aus Ricinusöl erhalten wurde. Ich fand r diese den Schmelzpunkt an demselben Thermometer zu 126,8° C. ie Formel und Basicität dieser Säure stimmen ebenfalls mit denigen der Sebacinsäure überein. Der Schmelzpunkt ist hier aber öher gefunden als er für die Sebacinsäure aus Scammonin angegeben ist.

Oxydationsprodukte des Turpethin's durch Kaliumpermanganat.

120 Grm. Turpethin wurden mit Kaliumpermanganat in d
auf pag. 25 beschriebenen Weise behandelt und hierbei ebenfa
neben Oxalsäure eine flüchtige und feste Säure erhalten.

Es wurde das Kaliumsalz der flüchtigen Säure dargeste
und aus diesem dann das Silbersalz, welches ebenfalls als Isobutte
saures Silber erkannt wurde und bei der Analyse folgendes Res
tat gab.

0,1615 Grm. der Ag-Verbindung hinterliessen 0,089 Grm. A
= 55,10% Ag.

0,0876 Grm. der Ag-Verbindung hinterliessen 0,0487 Grm. A
= 55,58% Ag.

0,357 Grm. des Silbersalzes gaben 0.3206 Grm. CO^2 und 0,11
Grm. H^2O = 24.48% C — 3,47% H.

gefunden:	berechnet für $C^4H^7AgO^2$
C = 24.48%	C = 24.62%
H = 3,47%	H = 3,59%
O = 16,71%	O = 16,43%
Ag = 55.34%	Ag = 55,36%

Die bei der Oxydation erhaltene feste Säure wurde mehre
Mal aus Alcohol umkrystallisirt, nachdem dieselbe vorher dur
Tierkohle entfärbt worden war. Dieselbe hatte, unter dem Microsk
betrachtet, die Form feiner um einen Punkt gruppirter Nadel
Den qualitativen Reactionen nach, teilte diese Säure alle Eige
schaften der noch weiter zu besprechenden Turpetholsäure, welc
bei der Spaltung des Glycosides mit Mineralsäuren auftritt. Die
Säure schmolz aber bei 97° C. (corr.), ein Schmelzpunkt der u
fast 10° C. höher ist als der, der Turpetholsäure. Diesem Umstan
jedoch glaube ich keine Bedeutung beilegen zu sollen, da ei
Erhöhung des Schmelzpunktes auf eine Beimengung von Alcali
von welchen die Turpetholsäure schwer zu befreien ist, zurückg
führt werden kann.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurde ein Silbersalz d
Säure dargestellt und soweit die Quantität desselben reichte z
Analyse verwandt.

0,0555 Grm. der Silberverbindung hinterliessen: 0,016 Grm A
= 28,82%.

0,2273 Grm. gaben 0,3791 Grm. CO^2 und 0,1625 Grm. H^2O =
45,48% C — 7,94% H.

gefunden:	berechnet für $C^{16}H^{31}AgO^4$
C = 45.48%	C = 48.60%
H = 7.94%	H = 7.85%
Ag = 28.81%	Ag = 27,34%
O = 17,74%	O = 16,21%

ltungsprodukte des Turpethin's durch verdünnte Säuren.

Das Turpethin wie die Turpethinsäure werden, wie es bereits irgatis nachgewiesen hat, unter dem Einfluss von Mineralren in einen fettartigen Körper, welcher sich krystallinisch ausleidet und in einen zu den Kohlehydraten gehörigen Körper palten, dessen Anwesenheit durch Reduction der Fehling'schen sung erkannt werden kann. Es gelang jedoch, ausser diesen den Producten ein drittes nachzuweisen, nämlich wie vorausgeickt werden soll, die Isobuttersäure, welche in nicht unbeträchter Menge hier entsteht. 100 Grm. Turpethin wurden von mir 1 Liter 3% Schwefelsäure 6 Stunden lang am Rückflusskühler kocht. Nach dem Erkalten hatte sich eine braune feste Masse geschieden, welche zur weiteren Reinigung in alcoholischer Lösung Tierkohle entfärbt wurde.

Beim langsamen Verdunsten des Alcohols schossen feine erförmig verzweigte Krystalle an, die im Vacuum über Schwefelre getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt wurde zu 85,76° C. ittelt.

I. 0,145 Grm. gaben 0,5374 Grm. CO^2 und 0,2173 Grm. H^2O
= 68,31% C — 11,25% H.

II. 0,1906 Grm. gaben 0,4766 Grm. CO^2 und 0,1941 Grm. H^2O
= 68,18% C — 11,31% H.

Die procentische Zusammensetzung dieses Körpers stimmt t derjenigen überein, welche Mayer und Samelson für das apinol fanden. Ersterer berechnete aus dieser Zusammensetzung Formel $C^{15}H^{30}O^5$ letzterer dieselbe zu $C^{15}H^{30}O^3 + {}^1/_2 H^2O$. irgatis hat diesen Körper nicht dargestellt, sondern nur darauf gewiesen, dass die Turpethol-äure, erhitzt, unter Wasserverlust einen Körper übergehe, welcher die Eigenschaften des von Mayer haltenen Jalapinol's teile. Das Turpethol wird in allen denjenigen llen erhalten werden, wo das Glycosid der Spaltung unterworfen d, während bei der Spaltung der Glycosid-säure stets zunächst rpetholsäure erlangt wird. Die Producte, welche bei der Spalg der Turpethinsäure entstehen, sind wesentlich reiner und die altung verläuft glatter und vollständiger, als wenn Turpethin gewandt war. Es ist daher in denjenigen Fällen zu empfehlen, auf ein Studium des Turpethols abgesehen wird, das Glycosid t verdünnten Aetzalcalien zu behandeln und die Säure hinzuzugen, wobei dann die Temperatur des Wasserbades hinreicht, um Spaltung in einigen Stunden glatt zu Ende zu führen. Das rpethol zeigt alle Reactionen eines Aldehydes, es reducirt ammocalische Silberlösung, färbt eine Lösung von Paradiazobenzolsulsäure rotviolett und verbindet sich mit Kaliumdisulfit je nach r Dauer der Einwirkung in wechselnden Verhältnissen. Es wurde er ein Schwefelgehalt erzielt, welcher zwischen 2,18% – 3,60% S. hwankte. Es besitzt aber auch die Eigenschaften einer Säure, nn empfindliches blaues Lackmuspapier wurde durch eine alco-

holische Lösung von Turpethol rot gefärbt. Alle diese angeführten Reactionen kommen nicht allein dem Turpethol, sondern auch der bald zu besprechenden Turpetholsäure zu, welche durch Behandlung mit ätzenden oder kohlensauren Alcalien unter Wasseraufnahme aufs Turpethol entsteht. Es liegt die Annahme nahe, dass Turpethol und Turpetholsäure sehr nahe stehende Körper sind, es könnte das Turpethol als eine Turpetholsäure angesehen werden, der durch die Behandlung von Mineralsäuren 1 Molecül Wasser entzogen worden ist. Beide stehen dann zu einander wie die Säure zum einfachen Säureanhydrid.

Eigenschaften des abgespaltenen Kohlehydrates.

Die Darstellung derselben geschah in analoger Weise, wie die des aus dem Jalapin durch Mineralsäure abgespaltenen Kohlehydrates. Auch dieses konnte, selbst nach 3monatelangem Stehen nicht krystallisirt erhalten werden und teilte alle Reactionen, welche für die Zuckerart aus Scammonin angegeben worden sind, unterschied sich aber von jener durch die specifische Drehung, das Reductionsvermögen sowie die Eigenschaften der Phenylhydrazinverbindung.

Die Benzoylverbindung des Zuckers wurde nach Baumann und Skraup dargestellt, dieselbe schmolz bei 60,4° C. und ergab bei der Analyse folgende Werte:

Grm. Substanz.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0,2601	0,6067	0,1006	63,60	4,29
0,2112	0,4896	0,0802	63,21	4,21

Mittel: gefunden. berechnet für $C^6H^7(C^7H^5O^2)^5O^6$.

C = 63,40% C = 63,03%
H = 4,25% H = 4,13%

Diese Verbindung des Zuckers ist demnach gleichfalls als eine Pentabenzoylverbindung aufzufassen. Durch Säuren wurde diese nur schwierig beim Kochen in ihre beiden Bestandteile zerlegt. Die Phenylhydrazinverbindung des Zuckers färbte sich bei 138° C. dunkler und schmolz bei 151° C. Der Schmelzpunkt wurde im Luftbade und „bei schnellem Erwärmen" ermittelt.

Die specifische Drehung des Zuckers betrug bei 17° C. und einem Gehalte von 13,19% bei Anwendung eines 1 Decimeter langen Rohres $[a]D = +22{,}59°$ (Mittel aus 15 Ablesungen).

Das Reductionsvermögen, welches nach der Methode von Soxleht ermittelt wurde, ergab, dass 5 Ccm. der Fehling'schen Lösung, welche 34,639 Grm. Kupfersulfat im Liter enthielt 0,033106 Grm. Zucker reduciren, oder 1 Ccm. Fehling'sche Lösung wurde durch 0,0066203 Grm. Zucker reducirt.

Nach der Methode von Tollens und Wehmer[1]) wurden aus dem Zucker 0,034 Grm. lävulinsaures Silber erhalten, welche 0,0162 Grm. Ag = 47,64% hinterliessen. Das reine lävulinsaure Silber verlangt $C^5H^7AgO^3$ = 48,43%.

Fasse ich in Kürze die erhaltenen Resultate zusammen, so glaube ich die Behauptung Spirgatis, dass Traubenzucker als Spaltungsprodukt auftrete, bestätigen zu können. Obgleich der Zucker ein geringeres Drehungsvermögen dem Traubenzucker gegenüber zeigte, so glaube ich doch diesen Umstand auf eine teilweise Zersetzung zurückführen zu können.

Neben diesen beiden Produkten tritt, wie wir bereits erwähnt, eine flüchtige Säure auf, welches als Isobuttersäure erkannt wurde.

Auf eine genaue quantitative Bestimmung dieser Säure aus den mit Schwefelsäure ausgeführten Spaltungen musste Verzicht geleistet werden, da das lange Kochen mit welchem die Gewinnung der Säure verbunden ist, eine vollständige Zersetzung des Kohlehydrats sowie des Turpethol's herbeigeführt hätte. Immerhin wird aber das erlangte Resultat der Wahrheit nahe kommen.

30 Grm. Turpethin wurden mit verdünnter Natronlauge in der Kälte übergossen, nachdem vollständige Lösung eingetreten war, wurde die Mischung mit Salzsäure (3%) im Ueberschusse versetzt und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Spaltung erwärmt. Nach dem Abfiltriren der Turpetholsäure wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge alcalisch gemacht, auf ein kleines Volumen eingedampft, in einen mit Kautschukpfropfen verschliessbaren Kolben gebracht (Kork wurde vermieden), mit Phosphorsäure übersättigt und unter Ersatz des verdunsteten Wassers solange destillirt, bis das Destillat neutrale Reaction besass. Aus der Säure wurde das Kaliumsalz dargestellt. Die Menge desselben betrug 4,2735 Grm. entsprechend 2,7444 Grm. Buttersäure = 9,148%.

Aus dem Kaliumsalz wurde das Silbersalz gewonnen.

I. 0,211 Grm. d. Verbindung hinterliessen 0,1165 Grm. Ag = 55,21%.
II. 0,173 Grm. „ „ 0,0955 Grm. Ag = 55,20%.

0,273 Grm. des Silbersalzes gaben:
0,2446 Grm. CO^2 und 0,0906 Grm. H^2O = 24,43% C und 3,68% H.

gefunden:	berechnet für $C^4H^7AgO^2$.
C = 24,43%	C = 24,62%
H = 3,68%	H = 3,59%
Ag = 55,20%	Ag = 55,36%.

Ausser den genannten Spaltungsprodukten, welche bei der Behandlung des Turpethins mit Säuren erhalten werden, konnte noch eine stark gelb gefärbte Säure, welche weder durch Tierkohle noch durch Lösungsmittel von dieser Färbung befreit werden konnte und die gelbe Färbung des Turpethin's bedingt, isolirt werden. Diese ist bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig und unterscheidet

1) Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie. Band 244. S. 314. 1888.

sich von der Turpetholsäure dadurch, dass sie nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Die Abscheidung dieser Säure ist aber mit Schwierigkeiten verknüpft, da sie der Turpetholsäure äusserst hartnäckig anhängt und nur durch 10—15 maliges Umkrystallisiren der Ersteren von Letztere zu befreien ist. Es war nur möglich 0,8—1,0 der gefärbten, dickflüssigen Säure zu erhalten. Aus dieser wurde das Kaliumsalz, welches nicht krystallisirte dargestellt und durch Wechselzersetzung desselben mit Silbernitrat das Silbersalz der Säure erhalten. Das Kaliumsalz schmeckte unangenehm kratzend bitter, die wässerige Lösung desselben rief mit den meisten Metallsalzen Niederschläge hervor.

0,1737 Grm. des Silbersalzes hinterliessen 0,0461 Grm. Ag = 26,54%.
0,3302 Grm. gaben 0,2089 Grm. H^2O und 0,545 Grm. CO^2 = 7,02% H und 45,00% C.
im Schiffchen verblieben: 0,0867 Grm. Ag = 26,25%.

gefunden:	berechnet für $C^{15}H^{27}AgO^5$.
C = 45,00%	C = 45,5%
H = 7,02%	H = 6,9%
Ag = 26,39%	Ag = 27,3%.

Diese Säure wäre, ihrer Zusammensetzung nach zu urteilen, mit der Isocaprolactoidsäure und Agaricinsäure sowie der Dioxyricinolsäure homolog. Indessen will ich darauf für's Erste kein Gewicht legen, weil ich nur eben genug Substanz hatte, um eine einzige Verbrennung anstellen zu können und auch von anderen Eigenschaften derselben nichts anzuführen vermag.

Um der Frage Genüge zu leisten, in welchen Mengen die erhaltenen Spaltungsprodukte mit Säuren auftreten, wurde eine quantitative Bestimmung, soweit dieselbe möglich war, ausgeführt.

Die Turpetholsäure wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt und im Exsiccator getrocknet. Ich erhielt hierbei 30,8% Turpetholsäure.

2,538 Grm. Turpethin wurden nach der Spaltung mit Salzsäure auf 375 Ccm. aufgefüllt. Von dieser Lösung reducirten 7,1 Ccm. 5 Ccm. Fehling'sche Lösung auf Dextrose berechnet 1,3204 Grm. = 52,02% Zucker.

Es sind somit erhalten worden 9,148% Isobuttersäure, 30,8% Turpetholsäure und 52,02% Zucker.

Eine genaue Gewichtsbestimmung der Spaltungsprodukte ist in diesem Falle ebenso wenig möglich, wie bei anderen Glycosiden, da der Spaltungsprocess bis zur Vollendung eine so lange Zeit erfordert, so dass ein Theil der Produkte unterdess bereits einer weiteren Zersetzung unterliegen.

Die erhaltenen Spaltungsprodukte stehen zu einander wie 1 : 1 : 3. Darnach glaube ich die Spaltung durch folgende Formel ausdrücken zu können:

$C^{76}H^{128}O^{36} + 12\ H^2O = (C^{16}H^{32}O^4)^2 + (C^4H^8O^2)^2 + (C^6H^{12}O^6)^6$.

Theoretisch verlangt diese Formel 31,4% Turpetholsäure resp. Turpethol, 9,65% Isobuttersäure und 58,9% Dextrose.

Wird Turpethinsäure mit Säuren behandelt, oder Turpethol mit Alcalien, so wird dabei Turpetholsäure gebildet.

Nach dem Entfärben durch Tierkohle und mehrmaligem Umkrystallisiren wird dieselbe in flockigen Krystallisationen erhalten.

Die Turpetholsäure ist blendend weiss, hart, spröde. In Alcohol ist sie leicht, in Aether schwer löslich, aus den kohlensauren Salzen der Alcalien treibt sie die Kohlensäure aus. Sie schmilzt bei 88,4° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen strahlig krystallinischen Masse.

Durch die Bindung an Basen und Ausscheidung aus diesen Verbindungen mittelst stärkeren Säuren erleidet die Turpetholsäure keine Veränderung.

Die Salze der Turpetholsäure sind mit Ausnahme der der Alcalimetalle in Wasser schwer oder unlöslich. Von diesen wurde das Baryumsalz und Silbersalz dargestellt und analysirt.

Analyse des turpetholsauren Silbers.

Grm. Substanz.	Grm. Ag.	% Ag.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0,1501	0,041	27,31	—	—	—	—
0,2105	0,058	27,45	—	—	—	—
0,321	—	—	0,5765	0,232	48,97	8,07
0,2011	—	—	0,3546	0,1447	48,08	7,99

gefunden:	berechnet für $C^{16}H^{31}AgO^4$.
C = 48,52%	C = 48,6 %
H = 8,03%	H = 7,86%
O = 16,00%	O = 16,22%
Ag = 27,45%	Ag = 27,32%

Das Baryumsalz wurde einige Mal aus verdünnten Alcohol umkrystallisirt und zur Analyse verwandt.

Grm. Substanz.	Grm. $BaCO^3$.	Grm. Ba.	% Ba.
0,2671	0,078	0,0542	20,02%
0,352	0,0969	0,06738	19,14%
0,211	0,0584	0,0406	19,24%

Elementaranalysen des turpetholsauren Baryums.

Grm. Substanz.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0.3025	0.5739	0,2452	53,43	9.33
0,265	0.5088	0,2138	54,05	8.96
0,2322	0,4441	0,1874	53,63	8,92

gefunden:	berechnet für $(C^{16}H^{31}O^4)^2$ Ba.
C = 53,70%	C = 53,65%
H = 9.07%	H = 8.68%
Ba = 19.46%	Ba = 19.17%
O = 17,77%	O = 18,50%.

Die von mir für die Turpetholsäure gefundenen Zahlen stimmen mit den von Spirgatis gefundenen gut überein. Die Turpetholsäure ist eine einbasische Säure, sie besitzt die Eigenschaften eines Aldehydes und wäre demnach, wohl der Scammonolsäure analog, als Ketonsäure anzusprechen. Von dem Turpethol unterscheidet sich die Turpetholsäure durch ein Plus von einem Molecül Wasser, beide stehen, wie gesagt, zu einander wie die Säure zu einem einfachen Säureanhydrid.

Untersuchung des in Aether löslichen Anteiles der Turpethwurzel.

Schon Spirgatis wies darauf hin, dass ausser dem in Aether unlöslichen Turpethin ein in Aether lösliches „Weichharz" in der Turpethwurzel vorkomme.

Dieses Weichharz nun lässt sich durch Behandlung mit Petroläther in zwei Anteile zerlegen, in einen in Petroläther löslichen fettartigen, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssigen und einen in Petroläther unlöslichen, jedoch in Aether löslichen Körper von der Natur eines Harzes.

Zu diesem Zwecke wurde das Weichharz mit niedrig siedendem Petroläther solange behandelt, bis dieser beim Verdunsten auf Papier keinen Fettfleck hinterliess.

Um die letzten Spuren dieses Körpers zu entfernen, wurde der Rückstand in Aether gelöst und aus dieser Lösung durch Petroläther einige Mal gefällt.

Der Petroläther wurde bei niederer Temperatur im Vacuum abdestillirt und nachdem der Rückstand einige Mal in Petroläther gelöst worden war, wurde dieser im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Der Körper ist dickflüssig, bei 30° C. wird er dünnflüssig, in Aether, Petroläther, Benzol, Chloroform ist er leicht löslich. Auf Papier gebracht, verursacht er einen Fettfleck. Auf die Haut applicirt, wirkt er nicht blasenziehend. Nach längerem Kochen mit Aetzalcalien verbindet er sich mit denselben. Baryum-

und Kalksalze rufen in der Lösung der Alcaliverbindung schwer lösliche Niederschläge hervor. Glycerin bei diese Operation nachzuweisen gelang nicht.

Die Elementaranalysen dieses Körpers ergaben nachstehende Daten:

Grm. Substanz.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0,2677	0,6784	0,2524	70,68	10,71
0,3025	0,7818	0,2883	70,47	10,58
0,369	0,9446	0,3566	69,80	10,73
0,2061	0,5327	0,201	70,48	10,88

gefunden:	berechnet für $C^{30}H^{54}O^4$	oder $C^{15}H^{28}O^2$
C = 70,35%	C = 70,56%	C = 70,03%
H = 10,72%	H = 10,61%	H = 10,93%
O = 18,93%	O = 18,83%	O = 19,04%

Die Moleculargrösse wurde nach der Beckmann'schen Siedemethode bestimmt, der flüssigen Beschaffenheit halber musste die Substanz im Ventilenner abgewogen, in das Siedegefäss hineingebracht werden.

Aether in Grammen.	Substanz in Grammen.	Beobachtete Erhöhung.	Berechnetes Moleculargewicht.
28,42	1,0165	0,17	441
28,71	1,0328	0,179	422

Barometerstand 750 und 754,6 Mm.

Die durch die Siedemethode ermittelte Moleculargrösse 431 kommt der Grösse 508 nahe, welche die Formel $C^{30}H^{54}O^4$ verlangt. Gegen polarisirtes Licht erwies sich der Körper indifferent.

Die Hübl'sche Jodzahl betrug im Mittel aus 2 Versuchen 5,446. Dieser zufolge kann der fettartige Körper nicht der Sorbin- oder Oelsäurereihe zugezählt werden, da er in dem Falle 2 resp. 4 Atome Jod substituirt hätte.

Wie es sich aber später erwies, so stellt auch der fettartige Körper kein einheitliches Produkt dar, da derselbe bei der Behandlung mit Bleioxyd sich mit diesem nicht vollständig verbindet. Aus diesem Grunde beabsichtige ich vorläufig keinen Schluss aus den vorher mitgeteilten Resultaten zu ziehen und eine weitere Untersuchung des genannten fettartigen Körpers der Zukunft vorzubehalten.

Untersuchung des in Petroläther unlöslichen, jedoch in Aether löslichen Anteiles des Weichharzes.

Es erübrigt noch die Untersuchung des in Aether löslichen Harzes. Dasselbe war, wie es durch Verdunsten der aetherischen

Lösung erhalten wurde, braun gefärbt. Zur weiteren Reinigung wurde eine alcoholische Lösung dieses Körpers mit bas. Bleiacetat versetzt, wobei eine unbedeutende Fällung eintrat. Diese wurde durch Filtration abgeschieden und das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Nach dem Fällen durch Wasser wurde das Harz als eine hellgelbe amorphe Masse erhalten. Um die Färbung zu beseitigen, wurde eine alcoholische Lösung des Harzes mit Tierkohle in der Wärme digerirt. Selbst nach zweiwöchentlicher Digestion konnte die Färbung nicht beseitigt werden. Verrieben, stellte das Harz ein gelbes Pulver dar, welches beim Reiben stark electrisch wurde. Beim Verarbeiten von 20 Kilo Turpethwurzel wurden, nur 28,6 Grm. des fettartigen Körpers und 14.5 Grm. Harz erhalten. Letzteres war in Aether, Alcohol, Aceton, Benzol, Methylal und Chloroform leicht löslich. Durch Bleiacetat wird das Harz aus der alcoholischen Lösung nicht gefällt. Alcalien verbinden sich mit dem Harze oder verändern dasselbe soweit, dass es durch Wasser keine Fällung erleidet. Mit Mineralsäuren erhitzt, wurde das Harz, dem Turpethin und Scammonin analog, in einen braunen fettartigen Körper gespalten, während die Flüssigkeit einen Fehling'sche Lösung reducirenden Körper enthielt.

Die Quantität des erhaltenen Harzes gestattete nur die Analyse desselben und ausserdem eine Behandlung mit Alcalien vorzunehmen. Auf die Oxydationen mit Kaliumpermanganat und Salpetersäure sowie auf die Spaltungen mit Mineralsäuren, musste vorläufig Verzicht geleistet werden, da die Quantität zu diesen Versuchen nicht ausreichte. Der Schmelzpunkt wurde zu 83,3° C. gefunden.

Elementaranalysen des Harzes.

Grm. Substanz.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0,24	0,5390	0,185	61,53	8,56
0,321	0,7241	0,2432	61,44	8,14
0,2798	0,6288	0,2092	61,28	8,30

gefunden:	berechnet für $C^{52}H^{80}O^{18}$
C = 61,41%	C = 62,9%
H = 8,42%	H = 8,06%.

Die Moleculargrösse, welche nach der Beckmann'schen Siedemethode bestimmt wurde, wobei Aether als Lösungsmittel diente, führte zur Grösse 1143. (Barometerstand 752,2).

Die Moleculargrösse 992 der Formel $C^{52}H^{80}O^{18}$ stimmt mit der Grösse 1143 nicht vollkommen überein. Zur Bestätigung der angenommenen Formel wurden die folgenden Operationen mit Barythydrat ausgeführt.

Behandlung des in Aether löslichen Harzes mit Barythydrat.

6 Grm. des Harzes wurden in derselben Weise, wie diese für das Scammonin angegeben wurde, bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von Barythydrat unterworfen. Die Barytverbindung stellte, verrieben, ein amorphes gelbes Pulver dar, welches einen intensiv bitteren Geschmack besass. Mit Mineralsäuren behandelt, konnte in der Flüssigkeit ein Fehling'sche Lösung reducirender Körper nachgewiesen werden, wonach wohl auf die Anwesenheit eines Kohlehydrates geschlossen werden darf.

Analyse des bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Baryumsalzes.

Grm. Substanz.	Grm. $BaCO^3$.	Grm. Ba.	% Ba.	Grm. CO^2.	Grm. H^2O.	% C.	% H.
0,2245	0,059	0,04103	18,27	—	—	—	—
0,1921	0,0498	0,03463	18,02	—	—	—	—
0,3138	—	—	—	0,498	0,1826	44,83	6,46

gefunden: C = 44,83%; H = 6,46%; Ba = 18,14%.
berechnet für $C^{26}H^{46}BaO^{13}$; C = 45,09%; H = 6,5%; Ba = 19,5%.

Das Harz ist demnach durch Aufnahme von 8 Mol. Wasser in 2 Mol. einer Säure von der Formel $C^{26}H^{48}O^{13}$ übergegangen.

Das bei erhöhter Temperatur erhaltene Barytsalz dieses Harzes gab im Mittel 20,33% Ba; 43,00% C und 6,23% H. Es ist ersichtlich, dass das Harz durch Alcalien in der Hitze eine weitergehende Zersetzung erleidet. In welcher Weise sich diese vollzieht und welche Produkte hierbei auftreten, das zu entscheiden, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Die geringe Quantität des Materials, welches aus einer grossen Quantität Turpethwurzel erhalten wurde, gestattete keine weiteren Versuche vorzunehmen. Uebrigens ist die Baryumverbindung der Convolvulaceenglycoside, wie es bereits Mayer ausgesprochen hat, nicht geeignet, die Constitution der Glycoside endgültig aufzuklären.

Ebenfalls muss ich die Frage, ob der bei der Behandlung des Harzes mit Säuren auftretende Fehling'sche Lösung reducirende Körper Traubenzucker, oder eine diesem verwandte Zuckerart ist, zur Zeit unentschieden lassen.

Die Untersuchung der Turpethwurzel hat bisher folgende Resultate ergeben:

1. Die Turpethwurzel enthält zum grössten Teil ein in Aether unlösliches Glycosid, das Turpethin. Diesem kommt die Formel $C^{76}H^{128}O^{36}$ zu. Es ist von dem Scammonin vollkommen verschieden.

2. Das Turpethin geht durch Behandlung mit Alcalien in die zweibasische Turpethinsäure über, welche mit der Scammoninsäure nicht zu identificiren ist.
3. Durch Salpetersäure von spec. Gew. 1,38 zerfällt das Turpethin in: Kohlensäure, Oxalsäure, Isobuttersäure und Sebacinsäure. (Schm. 124,3° C)
4. Kaliumpermanganat, wirkt auf Turpethin in der Weise ein, dass Oxalsäure, Isobuttersäure und Turpetholsäure entstehen.
5. Verdünnte Mineralsäuren spalten das Turpethin in 1 Mol. Isobuttersäure, 1 Mol. Turpethol und 3 Mol. Traubenzucker.
6. Turpethol und Turpetholsäure unterscheiden sich von dem Scammonol und der Scammonolsäure nicht nur durch das physicalische Verhalten und die procentische Zusammensetzung, sondern auch durch die aus ihnen hervorgehenden Sebacinsäuren.

Obgleich die Arbeit über diesen Gegenstand nicht eine abgeschlossene ist, so gestattet dieselbe doch Schlussfolgerungen zu ziehen, welche von den bisherigen Anschauungen wesentlich verschieden sind.

Während nach der bisherigen Ansicht, die Convolvulaceenglycoside als Paarlinge des Zuckers mit 1 At. eines fettartigen Körpers angesehen werden, so glaube ich jene als Verbindungen des Zuckers mit den Körpern der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-2}O^3$ resp. $C^nH^{2n}O^4$ und $C^nH^{2n}O^2$ auffassen zu können. Hierbei ist es wesentlich, dass die betreffenden flüchtigen Säuren ihrer Eigenschaft und Quantität nach, bei den einzelnen Glycosiden verschieden sind, ein Umstand, der bei der Erörterung der Constitution dieser Körper von grosser Wichtigkeit zu sein scheint.

Ob dieses hier ausgesprochene Gesetz bei allen Convolvulaceenvertretern zutrifft, darüber sollen weitere Untersuchungen entscheiden, die ich bereits in Angriff genommen habe. Ich hoffe z. B. in nächster Zeit zeigen zu können, dass im Glycosid des Convolvulus panduratus ein Körper vorliegt, welcher von den bisher bekannten Convolvulaceenglycosiden verschieden ist und bei der Hydrolyse unter Anderen eine krystallisirbare flüchtige Säure liefert. Bei dieser Gelegenheit hoffe ich auch über die Wirkung auf den Organismus der bis hierzu untersuchten Convolvulaceenglycoside berichten zu können.

Gleichzeitg sei es mir gestattet eine tabellarische Uebersicht der bei den Untersuchungen erlangten Resultate in den Hauptzügen aufzuführen, wobei ich die von Spirgatis erhaltenen Erfahrungen den meinigen gegenüber stellen werde.

	Bei der Untersuchung der Scammoniawurzel erhielt:		Bei der Untersuchung der Turpethwurzel erhielt:	
	Spirgatis.	Kromer.	Spirgatis.	Kromer.
Formel	$C^{34}H^{56}O^{16}$	$C^{88}H^{156}O^{42}$	$C^{34}H^{56}O^{16}$	$C^{76}H^{128}O^{36}$
Moleculargrösse . .	—	1790	—	1616
Spec. Drehung und Schmelzpunkt . .	—, ca. 150° C.	— 23,06° u. 123,6° C.	—, ca. 150° C.	— 30,14° u. b. 146,8° C.
Durch Behandlung mit $Ba(OH)^2$	$C^{34}H^{60}O^{18}$	$C^{22}H^{44}O^{13}$	$C^{34}H^{60}O^{18}$	
Salpetersäure oxydirt zu	Ipomsäure Schm. 103° C.	Sebacins. bei 100,7° C CO^2, $C^2H^2O^4$, Valeriansäure u. Buttersäure	Sebacinsäure bei 124° C.	Sebacinsäure b. 124.3 Isobuttersäure, Kohlensäure u. Oxalsäure
	—	—	—	
Kaliumpermanganat zerlegt	—	Oxalsäure, Valeriansäure und Scammonolsäure	—	Oxalsäure, Isobuttersäure und Turpetholsäure
Durch Einwirkung von Mineralsäuren entstehen	Traubenzucker und Scammonolsäure	Scammonol, Valeriansäure und eine der Glycose isomere Zuckerart (Mannose) Verhältniss: 1 : 2 : 3	Traubenzucker und Turpetholsäure	Turpethol, Isobuttersäure und Glycose Verhältniss: 1 : 1 : 3
Durch Alkalien auf den bei der Spaltung auftretenden fettartigen Körper entsteht . .	Scammonolsäure $C^{16}H^{30}O^3$	Scammonolsäure $C^{16}H^{30}O^3 + H^2O$	Turpetholsäure $C^{16}H^{32}O^4$	Turpetholsäure $C^{16}H^{32}O^4$

Thesen.

1. Das Jalapin des Handels sollte stets mit Angabe der Drogue, aus welcher es dargestellt worden, feilgeboten werden.

2. Der Rückgang des Sublimatgehaltes in den damit getränkten Verbandstoffen ist auf einen Gehalt an Holzgummi in der Baumwolle zurückzuführen.

3. Der Allylalcohol sollte zum Denaturiren des Aethylalcohols keine Verwendung finden.

4. Das Zurückgehen der Superphosphate ist durch die Anwesenheit von Eisenoxyd bedingt, während Aluminiumoxyd ohne Einfluss auf dieses ist.

5. Saures weinsaures Kali verdient als Urtitersubstanz in der Alcali- und Acidimetrie angewandt zu werden.

6. Die Bildung des Vinylalcohols im käuflichen Aethyläther wird durch die Einwirkung von Licht auf Letzteren bedingt.

7. Die Methode der Gerbstoffbestimmung mit Chamäleon von F. Gantter ist für technische Zwecke, der Methode von Löwenthal-Schroeder vorzuziehen.